

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE L'OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION
(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)
08 mars 2001 (08.03.01)
Demande internationale no
PCT/FR00/01827
Date du dépôt international (jour/mois/année)
29 juin 2000 (29.06.00)
Déposant
DELAUNAY, Marc etc

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

en sa qualité d'office élu

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

22 janvier 2001 (22.01.01)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

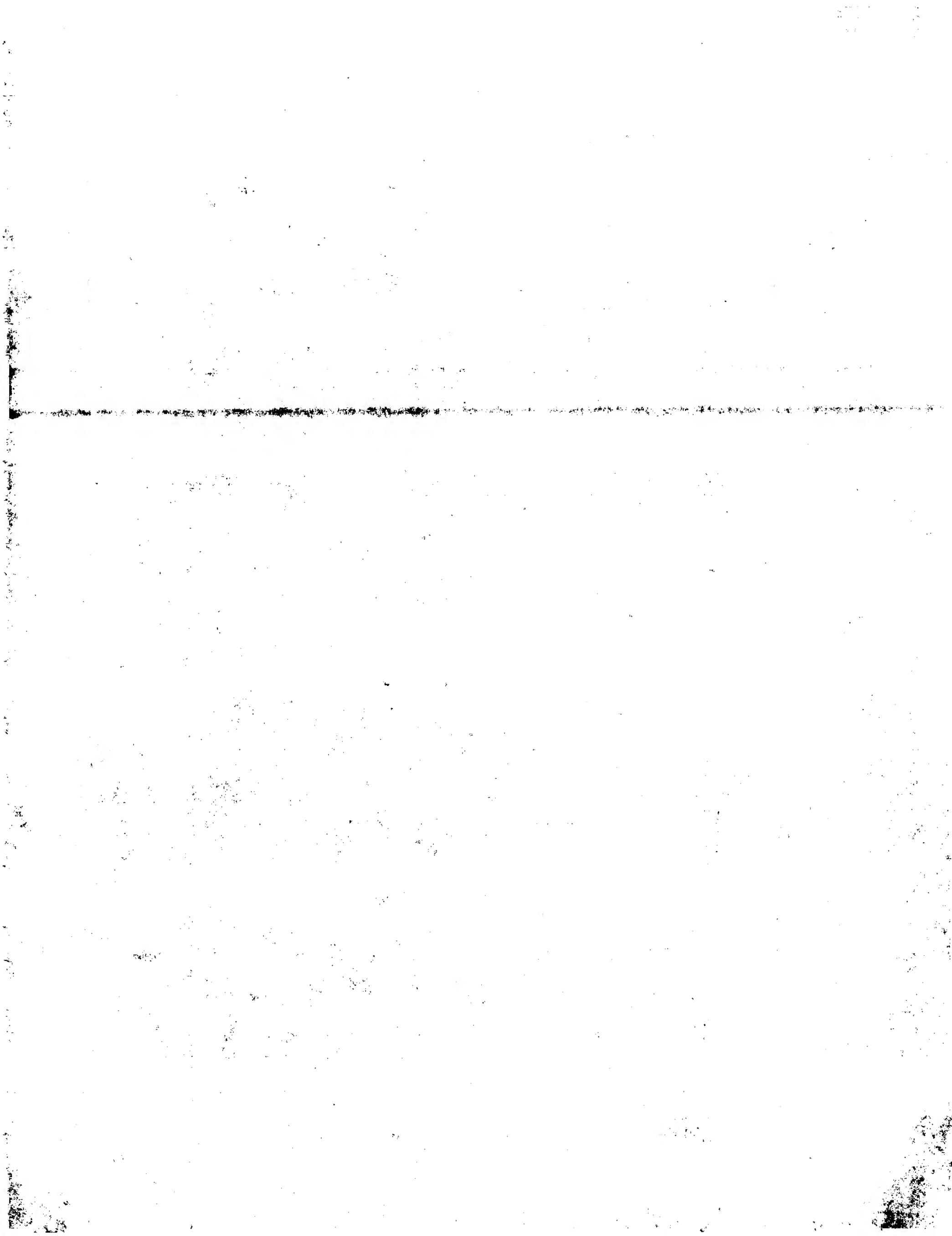
2. L'élection a été faite

a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Kiwa Mpay</p> <p>no de téléphone: (41-22) 338.83.38</p>
--	--



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. de Internationale No

PCT/FR 00/01827

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section EI, Week 199935 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V05, AN 1999-409931 XP002137001 & JP 11 162383 A (ISE ELECTRONICS CORP), 18 juin 1999 (1999-06-18) abrégé ----	18, 26
A	DE 197 40 389 A (DING ADALBERT ; KANZOW HENNING (DE); SCHMALZ ANDREA (DE)) 11 mars 1999 (1999-03-11) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No

PCT/FR 00/01827

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9720620 A	12-06-1997	US 5981955 A	09-11-1999
JP 09188509 A	22-07-1997	JP 2737736 B	08-04-1998
JP 10203810 A	04-08-1998	AUCUN	
JP 6322615 A	22-11-1994	JP 2526782 B	21-08-1996
JP 11116218 A	27-04-1999	AUCUN	
JP 11011917 A	19-01-1999	AUCUN	
JP 11162383 A	18-06-1999	AUCUN	
DE 19740389 A	11-03-1999	AUCUN	

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/03158 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: H01J 37/32,
H05H 1/46, C01B 31/02

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DELAUNAY, Marc [FR/FR]; 17, allée des Eyminées, F-38240 Meylan (FR), SEMERIA, Marie-Noëlle [FR/FR]; Rocherière, F-38250 St Nizier du Moucherotte (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01827

(22) Date de dépôt international: 29 juin 2000 (29.06.2000)

(74) Mandataire: AUDIER, Philippe; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(81) États désignés (national): JP, US.

(30) Données relatives à la priorité:

99/08473

1 juillet 1999 (01.07.1999)

FR

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

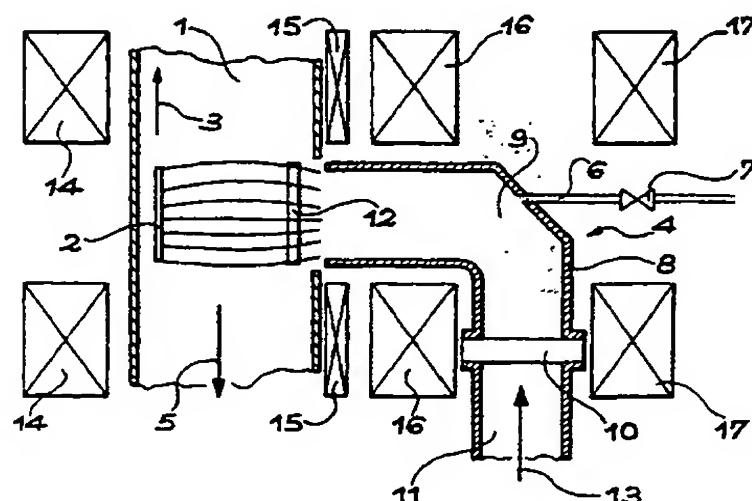
Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR ELECTRONIC CYCLOTRONIC RESONANCE PLASMA DEPOSIT OF CARBON NANOFIBRE LAYERS IN FABRIC FORM AND RESULTING FABRIC LAYERS

(54) Titre: PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PLASMA A LA RESONANCE CYCLOTRON ELECTRONIQUE DE COUCHES DE TISSUS DE NANOFIBRES DE CARBONE ET COUCHES DE TISSUS AINSI OBTENUS



(57) Abstract: The invention concerns a method and a device for electronic cyclotronic resonance plasma deposit of carbon nanofibres or nanotubes in fabric form, on a catalyst-free substrate, by microwave power injection into a deposit chamber comprising a magnetic structure with a highly unbalanced magnetic mirror, and at least an electronic cyclotronic resonance inside said deposit chamber itself and opposite said substrate, whereby, under pressure less than 10⁻⁴ mbar, the carbon-containing gas in said magnetic mirror at the centre of the deposit chamber is ionised and/or dissociated, thereby producing species which will be deposited on said substrate which is heated. The invention further concerns a layer, optionally on a substrate, formed of a fabric or array of carbon nanofibres or nanotubes interconnected as in a web, said layer being catalyst-free and having multiple layers-or a multilayer structure - comprising at least two layers of carbon nanofibres or nanotubes in fabric form, and filters, nanogrids accelerating or decelerating electrons and flat displays comprising such layers or structures.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/03158 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Procédé et dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique d'un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone, sur un substrat exempt de catalyseur, par injection d'une puissance micro-ondes dans une chambre de dépôt comprenant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré, et au moins une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat, moyennant quoi on provoque, sous une pression inférieure à 10⁻⁴ mbar, l'ionisation et/ou la dissociation d'un gaz contenant du carbone dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt, en produisant ainsi des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat qui est chauffé. L'invention concerne, en outre, une couche, éventuellement sur un substrat, formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée, ladite couche étant exempte de catalyseur et une structure à plusieurs couches - ou structure multicouche - comprenant au moins deux couches de tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone, ainsi que des filtres, nanogrilles accélératrices ou décelératrices d'électrons et les écrans plats comprenant de telles couches ou structures.

PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PLASMA
A LA RESONANCE CYCLOTRON ELECTRONIQUE
DE COUCHES DE TISSUS DE NANOFIBRES DE CARBONE
ET COUCHES DE TISSUS AINSI OBTENUS

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé ainsi qu'un dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique de couches de tissus de nanofibres de carbone.

L'invention concerne, en outre, les couches de tissus ainsi obtenus.

Le domaine technique de la demande peut être défini de manière générale, comme celui du dépôt de couches de carbone sur un substrat.

De telles couches sont notamment les couches de carbone émettrices d'électrons, mais on a également cherché à développer des procédés visant à synthétiser des couches de diamant et mettre à profit les propriétés mécaniques, optiques et électriques du diamant à des températures comprises généralement entre 400°C et 1 000°C, ou afin de réaliser des couches de carbone de type DLC (« Diamond Like Carbon » en anglais), généralement à basse température (20 à 400°C) et à fort taux de liaisons C-C sp₃, en particulier pour leurs propriétés mécaniques.

De telles couches sont principalement amorphes.

On s'intéresse plus précisément, dans la présente demande, à la préparation de couches de carbone formées de nanotubes ou de nanofibres.

Dans le tableau I, situé à la fin de la description, sont présentés différents dispositifs et procédés de dépôts sous vide de couches de carbone utilisés notamment pour le dépôt de carbone émissif.

5 Ce tableau met en évidence deux catégories de procédés de dépôts différents.

Il s'agit tout d'abord des procédés de dépôt chimique en phase vapeur CVD (« Chemical Vapour Deposition » en anglais), dans lesquels un gaz de 10 molécules organiques (souvent du méthane) est introduit en mélange, avec ou sans hydrogène, dans un dispositif permettant de rompre les liaisons C-C, C-H et H-H par impact électronique avec, par exemple, l'utilisation d'un filament chaud, l'introduction d'une puissance 15 micro-onde, l'utilisation d'une polarisation radiofréquence (RF) ou l'utilisation d'une résonance cyclotron électronique (RCE).

Suivant le dispositif utilisé, la pression de fonctionnement est forte (filament, micro-ondes, 20 radiofréquence) ou faible (RCE, RF). Il en résulte une dissociation et une ionisation des particules d'autant plus importante que la pression est faible. L'énergie à fournir pour réaliser la réaction de transformation du gaz en solide est fortement diminuée par les ruptures 25 de liaisons covalentes (par exemple CH₄) des molécules organiques.

Il est ainsi possible d'obtenir des structures cristallisées de type graphite ou diamant, à des températures de substrat plus faibles (par exemple 30 400°C au lieu de 800°C). La polarisation du substrat permet également de favoriser la cristallisation à plus

basse température permettant l'utilisation d'une plus grande variété de substrats.

La seconde catégorie des procédés de dépôts regroupe les procédés, dits de dépôts physiques en phase vapeur, PVD (« Physical Vapour Deposition » en anglais), mettant en jeu un dépôt direct d'atomes ou d'ions de carbone, qui peut être effectué par pulvérisation d'une cible de graphite, par arc, par ablation laser, par faisceau d'ions ou par évaporation.

10 La qualité et la structure des couches dépendent essentiellement de l'énergie des ions ou des atomes de carbone incidents pour une température donnée.

15 Dans le cas de la préparation de couches de nanotubes ou nanofibres de carbone, qui nous préoccupe plus particulièrement, dans le cadre de la présente demande, on utilise également les procédés PVD et CVD, déjà décrits plus haut.

Ainsi, les documents [18] et [19] sont-ils relatifs à des procédés de production de nanotubes de 20 carbone par des procédés PVD avec un apport direct en atomes de carbone C° par ablation laser ou arc électrique. Le document [18], décrit, plus précisément, un procédé de préparation de nanotubes de carbone utilisant une évaporation par arc entre deux électrodes 25 de graphite dans l'hélium à haute pression (50 - 1 520 torrs). Des mélanges binaires de métaux du groupe du platine, tels que le rhodium et le platine sont utilisés comme catalyseurs.

Le document [19] a pour objet la synthèse de 30 structures en carbone de type tubes ayant la forme d'épingles par évaporation par décharge à l'arc avec

une électrode en carbone dans une enceinte remplie d'argon à 100 torrs.

Les nanotubes ou nanofibres peuvent également être préparés par des procédés CVD avec une déshydrogénéation catalytique de molécules organiques, telles que l'acétylène ou le méthane.

Le dispositif utilisé peut mettre en œuvre des filaments chauds, un système radiofréquence ou l'injection de micro-ondes à haute pression qui génère de l'hydrogène atomique et des radicaux ou ions, tels que CH_3^+ , CH_3° , CH° , ...

Toutefois, il est à noter que la réalisation d'architectures véritables organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone et non de dépôts aléatoires et désorganisés de ceux-ci a été exploré jusqu'à présent.

Ainsi, le document [15] décrit-il la synthèse de nanotubes de carbone alignés utilisant un procédé basé sur le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (« Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » en anglais) de carbone issu de la décomposition de l'acétylène d'un mélange gazeux acétylène-azote, le dépôt étant catalysé par des microparticules de fer emprisonnées dans la silice poreuse formant substrat.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que les nanotubes sont sensiblement perpendiculaires à la surface de la silice et forment des rangées de tubes isolés d'environ 50 micromètres de long et espacés d'environ 100 nanomètres.

Le document [16] décrit également la croissance de nanotubes de carbone orientés sur des substrats de

nickel monocristallins et polycristallins par le procédé PECVD, en utilisant un filament chaud. Les nanotubes de carbone ont des diamètres de 10 à 500 nm et une longueur de 0,1 à 50 micromètres. De l'acétylène est utilisé comme source de carbone et de l'ammoniac est utilisé comme gaz de dilution et pour la catalyse.

Le document [17] est relatif à la croissance de films de nanotubes de carbone sur des substrats en silicium par CVD, à partir d'un mélange méthane-hydrogène, utilisant un plasma micro-ondes à une température de substrat de 900 à 1 000°C. Du fer ou du nickel est déposé, au préalable, sur le substrat pour servir de germe catalytique pour la croissance des nanotubes.

Tous les procédés, décrits ci-dessus, ne permettent pas de réaliser des architectures organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone avec des liaisons fortes entre les tubes pour former une toile d'araignée (structure 2D).

On a vu que des alignements de nanofibres ou nanotubes pouvaient certes être obtenus, mais [15] [16] que, sans précautions particulières, les nanotubes de carbone se développaient [17] souvent de manière aléatoire, désorganisée, sous la forme d'amas de filaments ou de hérissons sans liaison C-C entre les tubes (structure 1D).

Si des tentatives, visant à améliorer des interconnexions, ont été effectuées [18] par l'ajout de nanograins de catalyseur, on obtient dans ce cas de nouveau qu'une architecture désordonnée et aléatoire sans liaison forte C-C entre les tubes.

En outre, aucun des procédés décrits ci-dessus ne permet de préparer des couches de nanotubes, et qui plus est, des architectures organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone, telles que des tissus de 5 nanofibres ou des nanotubes directement à partir de molécules organiques et sans catalyseur.

Enfin, aucun procédé n'autorise le dépôt de nanofibres ou de nanotubes sur une grande surface, c'est-à-dire généralement supérieure ou égale à 1 m².

Il existe donc un besoin pour un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, ne nécessitant pas de catalyseur, qui permette le dépôt de telles nano-architectures sur de grandes surfaces, à une température relativement basse.

Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations, et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un procédé de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique d'un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone, sur un substrat, en l'absence de catalyseur, par injection 30 d'une puissance micro-ondes dans une chambre de dépôt comprenant une structure magnétique à miroir magnétique

fortement déséquilibré, et au moins une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat, moyennant quoi on provoque, sous une pression inférieure à 10^{-4} mbar, l'ionisation et/ou la dissociation d'un gaz contenant du carbone dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt, en produisant ainsi des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat, qui est chauffé.

De manière plus précise, ledit procédé comprend les étapes suivantes :

- chauffage du substrat ;
- établissement d'une pression inférieure ou égale à 10^{-4} mbar, de gaz contenant du carbone ;
- injection de la puissance micro-ondes, et création du plasma à partir dudit gaz contenant du carbone, pour une valeur au champ magnétique correspondant à la résonance cyclotron électronique ;
- création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat ;
- dissociation et/ou ionisation des molécules dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt ;
- dépôt des espèces formées sur ledit substrat pour obtenir un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone.

Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé selon l'invention, les étapes sont réalisées simultanément.

Le procédé selon l'invention se situe en fait entre les deux procédés extrêmes, d'une part, de dépôt

physique en phase vapeur (PVD) et, d'autre part, de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et constitue un excellent compromis de ces deux techniques, sans en présenter aucun des inconvénients.

5 Le procédé selon l'invention répond aux besoins mentionnés ci-dessus et résout les problèmes des procédés de l'art antérieur, en particulier, contrairement aux procédés de dépôt de nanofibres ou nanotubes de l'art antérieur, le procédé selon 10 l'invention qui met en œuvre un plasma RCE particulier permet de réaliser des dépôts sur de très grandes surfaces supérieures, par exemple, à 1 m².

Dans le procédé de l'invention, on utilise, tout 15 d'abord, une source de plasma RCE particulière, qui est une source confinante, à cause de la mise en œuvre d'une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré.

D'autre part, la zone de résonance cyclotron électronique RCE, au contraire de la plupart des 20 procédés à plasma RCE [20], se trouve, selon l'invention, à l'intérieur même de la chambre de dépôt, face au substrat, et est ainsi intégrée à celle-ci, il n'y a donc pas de séparation entre la chambre de réaction du plasma RCE et la chambre de dépôt.

25 Ensuite, dans le procédé de l'invention, ladite source de plasma RCE, particulière et confinante, est mise en œuvre à très basse pression, généralement inférieure à 10⁻⁴ mbar..

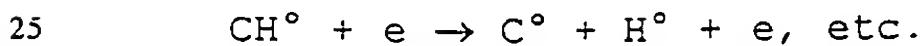
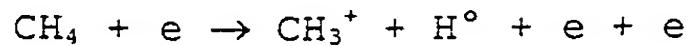
C'est essentiellement la combinaison de cette 30 source de plasma RCE particulière et confinante avec cette très basse pression qui permet, selon

l'invention, de dissocier fortement les molécules organiques pour obtenir des couches formées de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, ou réseaux de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectées, 5 comme dans une toile d'araignée.

Le plasma RCE créé selon l'invention, est un plasma stationnaire, stable, qui une fois installé, persiste et se stabilise. On obtient une dissociation complète des molécules allant jusqu'au terme des 10 dissociations possible, par exemple, le méthane pourra se dissocier jusqu'à donner des espèces C°.

Plus précisément, on peut dire que c'est la durée de vie des particules du plasma qui augmente et non la durée de vie du plasma.

15 Autrement dit, ce confinement magnétique notable permet d'augmenter le temps de vie des ions et des électrons qui restent piégés dans le miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt et le long des lignes de champ. Les taux de dissociation et d'ionisation des 20 molécules dans le plasma sont donc ainsi augmentés avec des collisions électroniques du type :



La faible pression augmente l'énergie des électrons et diminue les recombinaisons.

Le carbone déposé est généralement un carbone de 30 type graphitique avec une proportion minoritaire de

liaisons sp₃ et majoritaire, par exemple, supérieure à 80 % de liaisons sp₂.

De manière surprenante, selon l'invention, il a pu être constaté que pour une pression non conforme à l'invention, c'est-à-dire pour une pression supérieure à 10⁻⁴ mbar, il n'y a pratiquement pas de croissance de telles couches de carbone, mais, au contraire, l'apparition de grains de graphite ou de diamant de différentes dimensions avec parfois des morphologies de type choux-fleurs ou de amas de lave.

Des couches de fibres de carbone, ayant la structure décrite plus haut et sans catalyseur, n'ont jamais pu être obtenues par les procédés de l'art antérieur.

En outre et selon un avantage essentiel du procédé selon l'invention, les structures de couches tissées sont obtenues directement à partir d'un composé organique, sans qu'il soit besoin de recourir à un catalyseur, tel qu'un métal, par exemple, le nickel, le cobalt ou autre.

La structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré, selon l'invention, est telle que le champ magnétique est maximum (B_{\max}) à l'injection micro-ondes, puis le champ magnétique est minimum (B_{\min}) au centre de la chambre de dépôt, et enfin le champ magnétique remonte sur le substrat (B_{substrat}).

En d'autres termes, on est en présence d'un miroir magnétique important, en amont, à l'injection et plus faible en aval, c'est-à-dire au niveau du substrat.

Avantageusement, selon l'invention, le rapport miroir en amont, à l'injection micro-ondes, défini par $r_1 = B_{\max}/B_{\min}$ est supérieur à 4.

Un tel rapport miroir élevé permet de faire 5 diffuser les particules ionisées (ions et électrons) vers le substrat, sous l'effet d'un gradient descendant.

Avantageusement, le rapport miroir, en aval, vers le substrat, défini par $r_2 = B_{\text{substrat}}/B_{\min}$ est supérieur 10 ou égal à 1,5, par exemple égal à environ 1,5.

De préférence, selon l'invention, le substrat est chauffé à une température de 500°C à 750°C, de préférence de 550 à 700°C, pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à la croissance.

15 Le chauffage du substrat peut être réalisé par bombardement électronique ou par chauffage externe, les électrons sont ceux du plasma, attirés par le substrat.

Le substrat peut être choisi parmi une grande variété de matériaux, dont la température de 20 déformation est supérieure à la température de fonctionnement, comme, par exemple, le verre ou le silicium.

Le substrat n'a pas besoin d'être conducteur. De toute façon, c'est la couche de carbone conductrice qui 25 s'établira au potentiel appliqué.

Selon l'invention, la pression est maintenue, de préférence, inférieure ou égale à $8 \cdot 10^{-5}$ mbar, pour augmenter l'énergie des électrons et diminuer les recombinaisons.

Le gaz contenant du carbone peut contenir du carbone sous quelque forme que ce soit : toute molécule organique est acceptable.

Selon l'invention, le gaz contenant du carbone 5 est, par exemple, le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et les mélanges, éventuellement additionnés d'hydrogène, en toute proportion.

Avantageusement, l'injection de la puissance micro-ondes a lieu à la fréquence de 2,45 GHz, pour une 10 valeur de champ magnétique B, correspondant à la RCE, de l'ordre de 875 Gauss pour un gaz de type méthane.

Généralement, le substrat est polarisé positivement, par exemple, à de +20 volts à +100 volts, avec un flux d'électrons qui favorise la croissance 15 sans catalyseur, conformément à l'invention, le plasma étant mis à la masse.

Une autre possibilité consiste à polariser, le plasma négativement, par exemple, à de -20 volts et -100 volts, le substrat étant mis à la masse.

L'invention a également trait à un dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique de couches de tissus de nanofibres de carbone sur un substrat exempt de catalyseur, ledit dispositif comprenant :

- 25 - une chambre de dépôt ;
- des moyens pour créer une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré dans ladite chambre de dépôt ;
- une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat ;

- des moyens d'injection d'une puissance micro-ondes dans ladite chambre de dépôt ;

- des moyens pour créer une pression inférieure à 10⁻⁴ mbar d'un gaz contenant du carbone à l'intérieur 5 de ladite chambre de dépôt.

Le dispositif selon l'invention peut comprendre, en outre, des moyens de chauffage du substrat, si le substrat n'est pas suffisamment chauffé par les électrons du plasma qui bombardent le substrat.

10 Le dispositif selon l'invention peut aussi comprendre, en outre, des moyens de création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

Comme on l'a déjà indiqué, le dispositif selon l'invention se distingue des dispositifs de l'art 15 antérieur à plasma RCE [20] essentiellement par le fait qu'il n'y a pas de séparation entre la chambre de création du plasma, la diffusion, et la chambre de dépôt, puisque la zone de RCE est intégrée à la chambre de dépôt.

20 L'invention concerne, en outre, une couche, éventuellement sur un substrat, formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée, ladite couche étant, en outre, exempte de catalyseur.

25 Une telle structure de couche tissée n'a jamais pu être obtenue par les procédés de l'art antérieur et peut être préparée pour la première fois par le procédé de l'invention sans catalyseur, du fait de la mise en œuvre d'une source de plasma RCE particulière, 30 confinante et à basse pression inférieure à 10⁻⁴ mbar.

En d'autres termes, selon l'invention, on prépare des mono-architectures de fibres ou de tubes de carbone, qui peuvent être définies comme des tissus (« nanotissus »).

5 Contrairement aux nanotubes créés à partir de nanograins catalytiques, notamment de métaux, tels que nickel, cobalt, etc., on obtient, selon l'invention, sans mettre en œuvre aucun catalyseur et de manière surprenante, des réseaux de nanofibres de carbone 10 interconnectés, comme dans une toile d'araignée.

La structure des couches selon l'invention est une structure fibreuse ordonnée et non pas aléatoire, et désordonnée, comme dans l'art antérieur, où les couches sont, en outre, polluées, contaminées par du 15 catalyseur.

Par « exempte de catalyseur », on entend que les couches selon l'invention ne comprennent pas d'éléments pouvant être définis comme des catalyseurs, ces éléments étant essentiellement des métaux, comme le 20 nickel, le cobalt, le fer, ou que ces éléments sont présents à l'état de trace ou d'impuretés habituelles.

De manière plus précise, les couches selon l'invention sont constituées de nanosegments de carbone liés entre eux par des liaisons fortes de carbone, ce 25 qui constitue une morphologie différente des structures de nanotubes ou des nanofibres de carbone de l'art antérieur.

Selon l'invention, le carbone déposé est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons 30 sp₃ et une proportion majoritaire, par exemple supérieure à 80 % de liaisons sp₂.

Par « nano-architecture » ou « nanotissu », on entend généralement que le tissu ou réseau des couches selon l'invention a une dimension moyenne de maille de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques 5 centaines de nm, par exemple de 20 à 200 nm.

De préférence, la dimension moyenne de maille est de 100 nm.

De même, par nanotubes ou nanofibres, on entend généralement que le diamètre de fibre ou de tube est de 10 un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 à 100 nm, de préférence de 20 nm.

La taille des mailles des tissus de fibre de carbone augmente lorsqu'on diminue la pression du gaz, tel que le méthane, par exemple de $8 \cdot 10^{-5}$ à $6 \cdot 10^{-5}$ mbar.

15 L'épaisseur des couches selon l'invention est généralement un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 à 100 nm.

L'invention concerne également une structure à plusieurs couches (structure multicoche) comprenant au 20 moins deux couches de tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone selon l'invention, éventuellement sur un substrat.

Une telle structure pourra comprendre autant de couches qu'en exigera l'application, et aura une 25 épaisseur généralement de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques centaines de nm, par exemple, de 2 à 200 nm.

Le substrat sur lequel se trouve la couche ou la structure multicoche décrite plus haut peut être 30 choisi parmi tous les substrats, déjà mentionnés plus

haut, il pourra s'agir, par exemple, de verre, tel que du verre borosilicate ou de silicium.

On notera que par extension, les couches ou structures selon l'invention pourraient aussi être 5 désignées par la dénomination de « tissus ».

Les couches selon l'invention formées d'un tissu ou réseau de nanofibres de carbone, outre leur structure spécifique possèdent un certain nombre de propriétés excellentes, qui les rendent 10 particulièrement adéquates à un grand nombre d'applications.

Le tissu ou fibre de carbone selon l'invention est conducteur électrique et réfractaire, comme le graphite.

15 Ainsi, il possède une tenue en température qui est généralement supérieure à 700°C.

En outre, la résistance mécanique de ces couches est excellente et ces couches sont émettrices 20 d'électrons par effet de champ, à un champ seuil de 10 à 20 V/ μ m.

De plus, les couches sont inertes chimiquement à la température ambiante, comme le graphite.

Enfin, on peut réaliser pour la première fois, selon l'invention, des couches ou structures 25 multicoches de grande surface, par exemple, de 0,25 m² à 1 m² et sans catalyseur.

Les propriétés décrites ci-dessus sont mises à profit dans les nombreuses applications possibles des couches et des structures multicoches selon 30 l'invention formées d'un tissu ou réseau de nanofibres

ou nanotubes de carbone interconnectées, comme dans une toile d'araignée.

L'invention concerne ainsi un filtre, en particulier un filtre bactérien ou un filtre à virus 5 comprenant au moins une desdites couches ou lesdites structures multicoches, éventuellement sur un substrat ou sur une grille.

En effet, la dimension moyenne des mailles des tissus de nanofibres de carbone selon l'invention 10 correspondent aux meilleurs filtres bactériens connus. On se reportera, à ce propos, à l'ouvrage de G. LEYRAL, J. FIGARELLA et M. TERRET, Microbiologie appliquée, tome 2, Editions J. LANORE, p. 150 (liquides) et p. 174 (gaz).

15 En particulier, dans le cas des liquides, on peut réaliser des filtres permettant la filtration stérilisante de particules et de bactéries dont la taille est supérieure à 0,2 µm, 0,2 µm correspondant à la taille des plus petites bactéries.

20 Les filtres selon l'invention seront donc définis comme des filtres bactériens. Pour certaines couches, les filtres selon l'invention pourront permettre la filtration de virus.

Les couches ou structures multicoches selon 25 l'invention peuvent, de manière avantageuse, présenter une surface importante. Cette propriété est particulièrement mise en profit dans le cadre de la filtration où l'on doit disposer de surfaces filtrantes de grande dimension.

30 Dans les filtres selon l'invention, la couche ou structure multicoche est étalée sur un grillage

rigide, par exemple métallique, à plus grandes mailles, par exemple de quelques centaines de μm , afin de permettre la filtration.

L'invention concerne également les nanogrilles 5 accélératrices ou décélératrices d'électrons comprenant au moins une couche ou au moins une structure multicoche selon l'invention. On exploite, dans de telles nanogrilles, les propriétés conductrices et réfractaires des couches selon l'invention.

10 L'invention concerne, en outre, un écran plat, en particulier, un écran plat de grandes dimensions, qui comprend au moins une couche ou au moins une structure multicoche selon l'invention, éventuellement sur un substrat. On exploite ainsi le fait que ces couches ou 15 structures sont émettrices d'électrons par effet de champ et peuvent ainsi avantageusement remplacer les micro-pointes métalliques actuellement utilisés dans les écrans plats.

Les applications, données ci-dessus, ne sont que 20 quelques exemples des applications des couches et structures selon l'invention qui peuvent trouver leur application dans tous les domaines où leurs propriétés, en particulier leur résistance mécanique peuvent être mises à profit.

25

Brève description des dessins

La figure 1 illustre une source à plasma à 30 résonance cyclotron électronique à bobines rectangulaires pour la mise en œuvre du procédé selon

l'invention, le substrat étant avantageusement en défilement suivant une dimension.

La figure 2 montre le profil du champ magnétique axial de la source de plasma.

5 Les figures 3A et 3B sont des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) de multicoques de tissus de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en silicium, par le procédé selon l'invention. Une graduation représente 1 µm.

10 Les figures 4A et 4B sont des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) de multicoques de tissus de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en verre borosilicate, par le procédé selon l'invention. Une graduation représente 15 1 µm.

La figure 5 est une photographie au microscope électronique en transmission (MET) d'une monocouche de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en verre borosilicate par le procédé selon l'invention. Une graduation représente 20 100 nm.

De manière plus détaillée, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, par exemple, avec le dispositif, tel que celui qui est décrit sur la figure 1.

25 Ce dispositif comprend essentiellement une chambre de dépôt (1), dans laquelle on trouve un substrat (2).

Ce substrat (2) peut être animé, par exemple, d'un déplacement rectiligne (3) de translation. Le substrat (2) peut être polarisé, négativement, positivement, ou 30 mis à la masse.

De préférence, le substrat est polarisé positivement, généralement à de +20 à +100 volts, une telle polarisation positive permet de compléter la dissociation des molécules organiques sur le substrat.

5 Le substrat a généralement une forme plane et une taille de 0,25 m² à 1 m², c'est là, on l'a vu, un des avantages de l'invention que de permettre le dépôt de couches de fibres de carbone sur des surfaces relativement grandes, par exemple, de la taille du
10 substrat de 0,25 à 1 m², et plus, ce qui est particulièrement intéressant pour la réalisation d'écrans plats de grande surface. Le substrat est, par exemple, en verre, comme un verre de type borosilicate, ou en silicium.

15 Le substrat sur lequel sont déposées les couches de fibre de carbone peut être, aussi, de préférence, réalisé en un matériau susceptible d'être dissout dans une opération suivant l'opération de dépôt, les couches de fibre de carbone, ainsi séparées du substrat
20 initial, sont ensuite étalées sur un grillage rigide, par exemple, à plus grandes mailles, par exemple, en métal ou alliage, tel que le tungstène, ou l'acier inoxydable, dans le cas où le tissu en fibres de carbone doit être utilisé comme filtre bactérien.

25 La chambre ou enceinte de dépôt (1) reçoit la puissance générée par un ou plusieurs émetteurs micro-ondes (flèche 13), par l'intermédiaire d'un coupleur (4) qui répartit cette puissance dans la chambre ou enceinte de dépôt.

Cette injection de puissance micro-ondes dans l'enceinte produit l'ionisation d'un gaz sous faible pression contenant du carbone.

Selon l'invention, cette pression est une faible pression, à savoir, comme on l'a déjà indiqué plus haut, une pression inférieure à 10^{-4} mbar, de préférence à $8 \cdot 10^{-5}$ mbar.

La faible pression à l'intérieur de l'enceinte ou chambre de dépôt est maintenue par l'intermédiaire d'un pompage, représenté par la flèche (5).

Le gaz contenant du carbone est, quant à lui, introduit en amont, dans le coupleur, par exemple par une canalisation (6) munie d'une vanne de régulation (7).

Le gaz est choisi, par exemple, parmi le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et leurs mélanges, éventuellement additionné d'hydrogène.

Le coupleur (4) comprend un guide d'injection micro-ondes (8) se terminant par un coude (9), faisant un angle de 90° , qui est connecté à la chambre ou enceinte de dépôt (1) perpendiculairement à celle-ci.

Une fenêtre d'étanchéité (10) aux micro-ondes, par exemple, en quartz, est disposée dans le guide d'onde entre le guide d'onde d'admission (11) et ledit coude à 90° (9).

Cette fenêtre d'étanchéité assure la séparation entre le guide d'admission, ou d'injection (11) dans laquelle se trouve de l'air à la pression atmosphérique et le coude, ainsi que l'enceinte ou chambre de dépôt qui sont sous vide, grâce au pompage.

Du fait de la configuration décrite ci-dessus, l'injection micro-ondes et la fenêtre d'étanchéité (10) sont situées à 90° de l'axe du dispositif, ce qui permet d'éviter que la fenêtre d'étanchéité ne soit recouverte par du carbone et assure un fonctionnement continu du dispositif.

Conformément à l'invention, la zone de résonance cyclotron électronique, représentée par la référence (12) figure 1, se trouve à l'intérieur même de la chambre ou enceinte de dépôt et fait face au substrat.

De ce fait, il n'y a pas, dans le dispositif de l'invention, de séparation entre la chambre de création du plasma (RCE), la diffusion et la chambre de dépôt, puisque, selon l'invention, la zone de RCE est intégrée à la chambre de dépôt.

Selon l'invention, la puissance micro-ondes est injectée dans une structure magnétique spécifique à miroir magnétique fortement déséquilibré et comprenant la zone de résonance cyclotron électronique (12), positionnée comme indiqué ci-dessus, à l'intérieur même de la chambre de dépôt (1), ce qui provoque une dissociation et/ou une ionisation des molécules composant le gaz contenant du carbone, en produisant des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat.

Le champ magnétique de résonance cyclotron électronique (RCE) peut être produit par des enroulements de conducteurs, tels que bobines ou solénoïdes de géométrie rectangulaire, carrée ou cylindrique ou par des aimants permanents.

Sur la figure 1, les bobines de champ magnétique sont des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16, 17).

Les dimensions du dépôt dépendent principalement de la surface du champ magnétique de résonance cyclotron électronique (RCE) créé. Dans le cas des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16, 17), illustrées sur la figure 1, on peut, par exemple, obtenir une hauteur de plasma de 25 cm, qui peut être étendu à 1 mètre.

Selon l'invention, le champ magnétique créé présente un profil particulier, formant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré. Ainsi, le profil du champ magnétique axial créé dans le dispositif de la figure 1 est-il représenté sur la figure 2 qui donne la valeur du champ magnétique axial B (en Tesla) en divers points situés sur l'axe de l'appareil de dépôt, en abscisse se trouve une échelle de longueur, chaque graduation, représentant 10 cm.

Sur cette figure, les ensembles de traits verticaux en haut du graphique représentent les positions des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16 et 17) respectivement alimentées par des courants de 370A, 370A, 900A et 900A.

En effet, selon l'invention, c'est le profil du champ qui est important. Pour cela, on alimente les bobines avec des courants pour obtenir les champs adéquats. Par exemple, les bobines 14 et 15 sont alimentées avec 370 A pour donner un champ $B = 600$ G ;

et les bobines 16 et 17 sont alimentées avec 900 A pour donner un champ $B = 2\ 700$ G.

Dans ce cas, les rapports- désirés donnés ci-dessus, à savoir $r_1 > 4$ et $r_2 \geq 1,5$ sont bien vérifiés.

Sur la courbe représentant le champ magnétique axial, on a indiqué les positions de la chambre de dépôt qui se situe entre les points A et B, la position du substrat (point C), ainsi que la position de la zone 10 de résonance cyclotron électronique (RCE) représentée par la segment D. La flèche indique la direction de l'injection micro-ondes et de l'injection de gaz.

On constate que le champ magnétique est maximum et élevé à l'injection micro-ondes, où il a une valeur, 15 par exemple, de 2 700 G, le champ magnétique présente un minimum, par exemple, de 600 G au centre de la chambre de dépôt, puis le champ magnétique remonte sur le substrat.

On a donc un miroir magnétique important à 20 l'injection et plus faible en aval.

Typiquement, le rapport miroir à l'injection r_1 est supérieur à 4.

Ainsi, dans le cas du dispositif de la figure 1, $r_1 = B_{\max}/B_{\min} = 2\ 700\text{ G}/600\text{ G} = 4,5$.

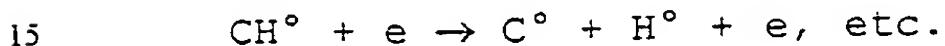
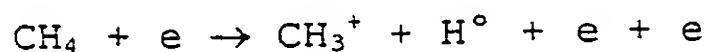
25 Ce rapport miroir r_1 élevé permet de faire diffuser les particules ionisées, ions et électrons, vers le substrat, sous l'effet d'un gradient descendant.

Typiquement, le rapport miroir r_2 en aval, vers le 30 substrat, est au minimum de 1,5.

Ainsi, dans le cas du dispositif de la figure 1,
 $r_2 = B_{substrat}/B_{min} = 900 \text{ G}/600 \text{ G} = 1,5.$

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, le confinement magnétique notable, selon l'invention, permet d'augmenter le temps de vie des ions et des électrons qui restent piégés dans le miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt et le long des lignes de champ.

Les taux de dissociation et d'ionisation des molécules dans le plasma sont donc ainsi augmentés avec des collisions électroniques du type :



L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

20

Exemples

On effectue, selon l'invention, sur différents substrats et sans catalyseur, le dépôt de nanotissus de fibres ou tubes de carbone. Le dispositif mis en œuvre est sensiblement analogue à celui de la figure 1.

Exemple 1

Dans cet exemple, le gaz utilisé est du méthane et le substrat est du silicium chauffé à 640°C.

5 La pression à l'intérieur de la chambre ou enceinte de dépôt est de $6 \cdot 10^{-5}$ mbar.

On obtient ainsi des multicoches d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone d'un diamètre de fibre d'environ 20 nm interconnectés comme 10 dans une toile d'araignée dont la dimension moyenne de maille est inférieure à 200 nm.

Les figures 3A et 3B sont les photographies de telles multicoches, observées au microscope électronique à balayage (MEB).

15 On a également arraché une couche (monocouche) du dépôt multicoches et on l'a étalée sur la grille d'un microscope électronique en transmission (MET) : une telle manipulation met en évidence la solidité des couches obtenues par le procédé de l'invention. La 20 photographie de la monocouche, observée au MET, est présentée sur la figure 5.

Exemple 2

25 Dans cet exemple, le gaz utilisé est du méthane et le substrat est du verre borosilicate chauffé à 680°C.

La pression à l'intérieur de la chambre ou enceinte de dépôt est de $8 \cdot 10^{-5}$ mbar.

On obtient ainsi, de la même manière que dans 30 l'exemple 1, des multicoches d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme

dans une toile d'araignée, d'un diamètre de fibre d'environ 20 nm, dont la dimension moyenne de maille est voisine ou inférieure à 100 nm.

Les figures 4A et 4B sont les photographies de 5 telles multicouches, observées au microscope électronique à balayage (MEB).

Outre ces analyses par MEB et éventuellement MET, d'autres analyses ont également été effectuées. Les résultats de l'ensemble des analyses effectuées sur les 10 multicouches et monocouches des exemples 1 et 2 sont les suivantes :

- composition : carbone (quelques % d'hydrogène ont été identifiés) (déterminée par E. R. D. A. = Elastic Recoil Detection Analysis) ;

15 - MET : clichés de diffraction : distance $d(hkl)$ observée est de 3.47 Å, qui correspond plus à une structure de type nanotubes ($d = 3.44 \text{ \AA}$), qu'à des cristaux de graphite plans ($d = 3.35 \text{ \AA}$).

Il est à noter que les nanotubes sont des 20 feuillets enroulés et concentriques avec des cycles hexagonaux de carbone, comme dans le graphite (dont les feuillets restent plans).

25 - MEB : multicouches du nanotissu avec un diamètre de fibre d'environ 20 nm (voir les figures 3A, 3B, 4A, 4B) ;

- XPS (Spectrophotométrie X) : environ 80 % de liaison sp₂ (graphitique plan ou enroulé) ;

- matériau bon conducteur électrique comme le graphite ;

30 - analyse aux RX : structure graphitique ;

- spectroscopie Raman (méthode optique avec laser) : structure graphitique ;
- tenue en température : supérieure à 700 °C ;
- inertie chimique à la température ambiante :
5 comme le graphite.

Tableau I
Exemples de dépôts de couches de carbone

	Dispositif	Réf.	Procédé	Tempér. Substrat (°C)	Pression (mbar)	% gaz	Champ Seuil Emission (V/ μ m)	Polaris. Substrat (V)
D I A M A N T	filament chaud	[1]	CVD (ou « Chemical Vapour Deposition »)	800 à 1 000	30 à 50	1 % CH ₄ /H ₂	20	
	micro-ondes	[2]	CVD	800		1 % CH ₄ C ₂ H ₅ OH	22 à 50	
	micro-ondes	[3]	CVD	650 à 1 100	20 à 100	0,5 à 3 % CH ₄		0 à -300
	RCE	[4]	CVD	300 à 500	2 \times 10 ⁻² à 2	CH ₃ OH ou 0,5 % CH ₄		+ 30
	RF (ou radio-fréquence)	[5]	CVD	700 à 1 200	20 à 30	0,2 à 1 % CH ₄ /H ₂		
D L C « D i a m o n d L i k e C a r b o n »	arc	[6]	ions C ⁺	20	P↓	sans	10	0 à -350
	RF	[7]	PECVD	20	10 ⁻³ à 3 x 10	CH ₄ ou 10 % CH ₄ avec He	5 à 20	-100
	source d'ions	[8]	pulvérisation de carbone par ions CO ⁺	20			17	
	laser	[9]	ablation → plasma de carbone	20			10	
	RCE	[10]	CVD	20 à 100	10 ⁻³ à 10 ⁻²	20 % à 100 % CH ₄		-50 à -500
G R A P H I T E	RCE	[11]	CVD	400 à 600	6 \times 10 ⁻⁴	CH ₄ 10-50 % H ₂	10 à 30	+100
	micro-ondes	[12]	CVD	800	40	1 % CH ₄ 99 % H ₂	5	
	suie	[13]	collage suie	20			20	
	décharge électrique	[14]	CVD nanotubes	900		CH ₄		

REFERENCES

[1] « Field Emission From P-Type Polycrystalline Diamond Films » de D. Hong et M. Aslam (Revue « Le Vide, les Couches Minces », Supplément au N° 271, Mars-avril 1994, pages 96 à 99)

[2] « Defect-Enhanced Electron Field Emission From Chemical Vapor Deposited Diamond » de W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin et L. Seibles (Journal Applied Physics, 78(4), 15 août 1995, pages 270 et suivantes)

[3] « High-Sensitivity Absorption Spectroscopy On A Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition Diamond Growth Facility » de C.J. Erickson, W.B. Jameson, J. Watts-Cain, K.L. Menningen, M.A. Childs, L.W. Anderson et J.E. Lawler (Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996), pages 761-764)

[4] « Fabrication of Diamond Films at Low Pressure and Low-Temperature by Magneto-Active Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition » de Takuya Yara, Motokazu Yuasa, Manabu Shimizu, Hiroshi Makita, Akimitsu Hatta, Jun-Ichi Suzuki, Toshimichi Ito et Akio Hiraki (pn. J. Appl. Phys., Vol. 33 (1994), pages 4404-4408, art 1, No. 7B, Juillet 1994)

[5] « Chemical Vapour Deposition Of Diamond in RF Glow Discharge » de Seiichiro Matsumoto (Journal of Materials Science Letters 4 (1985), pages 600-602)

[6] « Field Emission From Tetrahedral Amorphous Carbon » de B.S. Satyanarayana, A. Hart, W.I.

Milne et J. Robertson (Appl. Phys. Lett. 71 (10), 8 septembre 1997, pages 1 à 3)

[7] "Nitrogen Containing Hydrogenated Amorphous Carbon For Thin-Film Field Emission Cathodes » de Gehan A. J. Amaratunga et S.R.P. Silva (Appl. Phys. Lett. 68 (18), 29 avril 1996, pages 2529 à 2531)

[8] « Electron Field Emission From Amorphous Carbon-Cesium Alloys » de S.P Bozeman, S.M. Camphausen, J.J. Cuomo, S.I. Kim, Y.O. Ahn et Young Ko (J. Vac. Sci. Technol. A 15(3), mai/juin 1997, pages 1729 à 1732)

[9] « Electron Field Emission From Amorphous Tetrahedrally Bonded Carbon Films » de A.A. Talin, T.E. Felter, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan et M.P. Siegal (J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), mai/juin 1996, pages 1719 à 1722)

[10] « High Quality Diamond Like Carbon Thin Film Fabricated by ECR Plasma CVD » de K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano, S. Kiyama et S. Tsuda (Applied Surface Science 113/114 (1997), pages 227-230)

[11] « ECR Plasma Ion Source For Material Depositions » de M. Delaunay et E. Touchais (Rev. Of Sci. Instrum. Février 1998, n° A97622)

[12] « Field Electron Emission From Highly Graphitic Diamond Film With Ball-Like Surface Morphologies » de Li Yunjun, He Jintian, Yao Ning et Zhang Binglin (Technical Digest of IVMC'97, Kyongju, Corée, 1997)

[13] « Flat Panel Displays Based Upon Low-Voltage Carbon Field Emitters » de A.Y. Tcherepanov, A.G. Chakhovskoi et V.V. Sharov (« Le Vide, les Couches Minces », supplément au N° 271, mars-avril 1994).

[14] « La télévision du futur se met à plat » de Jean-Michel Le Corfec (« Sciences et avenir », avril 1998, page 87).

[15] « Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes » de W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang (Science, vol. 274, 6 Décembre 1996, pages 1 701 à 1 703).

[16] « Growth of Highly oriented Carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapour deposition », de Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal, P. N. Provencio (Applied Physics Letters, vol. 73, numéro 26, 28 décembre 1998, pages 3 845 à 3 847).

[17] « Electron Field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma », de O. M. Küttel, O. Groening, Ch. Emmenegger, L. Schlapbuch (Applied Physics Letters, vol. 73, numéro 15, 12 octobre 1998, pages 2 113 à 2 115).

[18] « High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh-Pt mixed catalysts », de Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kabuya, Y. Nishina (Chemical Physics Letters 294 (1998), pages 593 - 598).

[19] « Helical microtubes of graphitic carbon » de S. Iijima (Nature, vol. 354, 7 novembre 1991) pages 56 à 58).

[20] « Electron cyclotron resonance plasma in source for material depositions » de M. Delaunay et E. Touchais (Review of Scientific Instruments, vol. 69, numéro 6, Juin 1998, pages 2 320 à 2 324).

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique d'un tissu de nanofibres ou 5 nanotubes de carbone, sur un substrat exempt de catalyseur, par injection d'une puissance micro-ondes dans une chambre de dépôt comprenant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré, et au moins une zone de résonance cyclotron 10 électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat, moyennant quoi on provoque, sous une pression inférieure à 10^{-4} mbar, l'ionisation et/ou la dissociation d'un gaz contenant du carbone dans ledit miroir magnétique au centre de la 15 chambre de dépôt, en produisant ainsi des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat qui est chauffé.

2. Procédé selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :

- chauffage du substrat ;
- 20 - établissement d'une pression inférieure ou égale à 10^{-4} mbar, de gaz contenant du carbone ;
 - injection de la puissance micro-ondes, et création du plasma à partir dudit gaz contenant du carbone, pour une valeur du champ magnétique 25 correspondant à la résonance cyclotron électronique ;
 - création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat ;
 - dissociation et/ou ionisation des molécules dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de 30 dépôt ;

- dépôt des espèces formées sur ledit substrat pour obtenir un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel
5 les étapes sont réalisées simultanément.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le carbone déposé est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons sp₃ et une proportion majoritaire de liaisons
10 sp₂.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite structure du miroir magnétique est telle que le champ magnétique est maximum (B_{\max}) à l'injection micro-ondes, puis le champ magnétique est minimum (B_{\min})
15 au centre de la chambre de dépôt et enfin le champ magnétique remonte sur le substrat (B_{substrat}).

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport miroir en amont à l'injection micro-ondes, défini par $r_1 = B_{\max} \text{ (en Gauss)} / B_{\min} \text{ (en Gauss)}$ est
20 supérieur à 4.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport miroir, en aval, vers le substrat, défini par $r_2 = B_{\text{substrat}} \text{ (en Gauss)} / B_{\min}$ est supérieur ou égal à 1,5.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le substrat est chauffé à une température de 500 à 750°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la pression est
30 inférieure ou égale à $8 \cdot 10^{-5}$ mbar.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit gaz contenant du carbone est choisi parmi le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, et leurs mélanges, 5 éventuellement additionné d'hydrogène.

11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le chauffage du substrat est réalisé par bombardement électronique ou par chauffage externe.

12. Procédé selon la revendication 1, dans lequel 10 l'injection de la puissance micro-onde a lieu à la fréquence de 2,45 GHz.

13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le substrat est polarisé positivement, par exemple, à de +20 volts +100 volts, et le plasma est mis à la 15 masse.

14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le plasma est polarisé négativement, par exemple, à de -20 volts à -100 volts et le substrat est mis à la masse.

20 15. Dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique (RCE) de couches de tissus de nanofibres de carbone sur un substrat exempt de catalyseur, ledit dispositif comprenant :

- une chambre de dépôt ;
- 25 - des moyens pour créer une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré dans ladite chambre de dépôt ;
- une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur de ladite chambre de dépôt et faisant face 30 audit substrat ;

- des moyens d'injection d'une puissance micro-ondes dans ladite chambre de dépôt ;
- des moyens pour créer une pression inférieure à 10^{-4} mbar d'un gaz contenant du carbone à l'intérieur 5 de ladite chambre de dépôt.

16. Dispositif selon la revendication 15, comprenant, en outre, des moyens de chauffage du substrat.

17. Dispositif selon l'une quelconque des 10 revendications 15 et 16 comprenant, en outre, des moyens de création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

18. Couche, éventuellement sur un substrat, formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de 15 carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée, ladite couche étant exempte de catalyseur.

19. Couche selon la revendication 18, dans laquelle le carbone est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons sp₃ et une 20 proportion majoritaire de liaisons sp₂.

20. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, dans laquelle le tissu ou réseau a une dimension moyenne de maille de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques centaines de 25 nm, par exemple de 20 à 200 nm.

21. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle le diamètre moyen des nanofibres ou des nanotubes est de un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 30 à 100 nm.

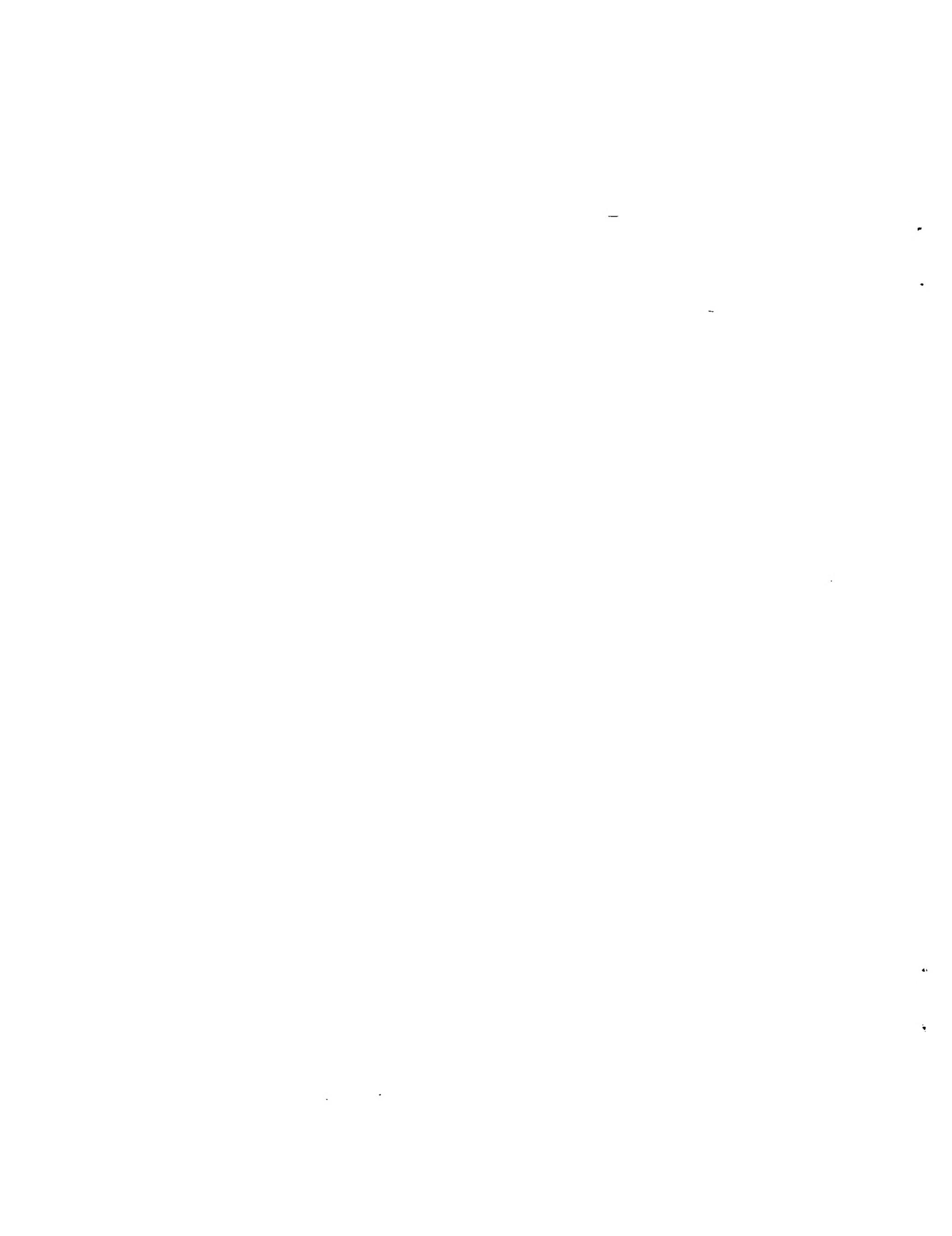
22. Structure à plusieurs couches - ou structure multicoche - comprenant au moins deux couches de tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone selon l'une quelconque des revendications 18 à 21.

5 23. Filtre comprenant au moins une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 ou au moins une structure multicoche selon la revendication 22, éventuellement sur un substrat.

10 24. Filtre selon la revendication 23, dans lequel ladite couche ou structure multicoche est étalée sur un grillage rigide à plus grandes mailles.

15 25. Nanogrille accélératrice ou décélératrice d'électrons comprenant au moins une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, ou au moins une structure multicoche selon la revendication 22.

26. Ecran plat, en particulier de grandes dimensions, comprenant une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, ou au moins une structure multicoche selon la revendication 22, éventuellement sur un substrat.



1 / 4

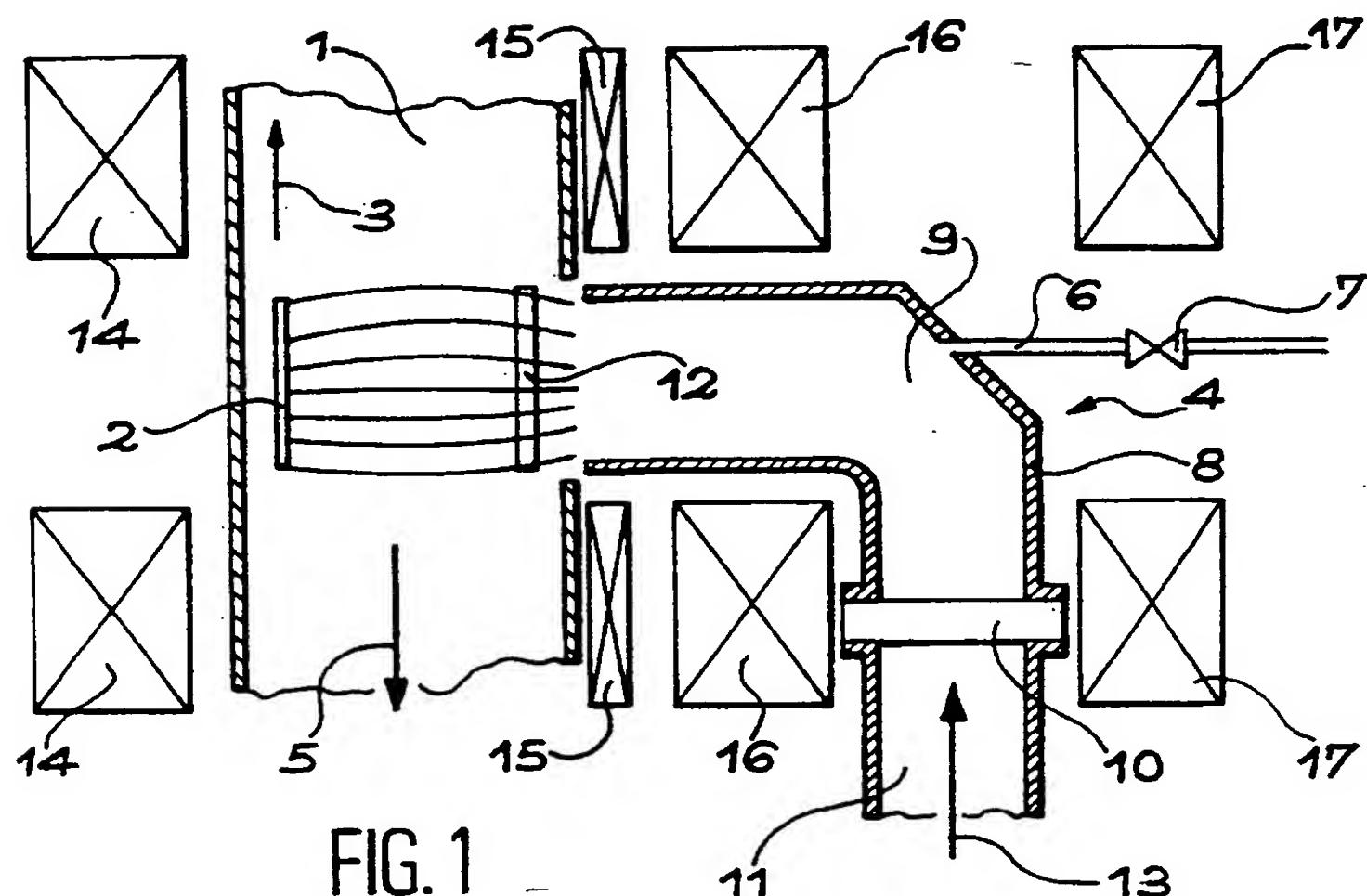
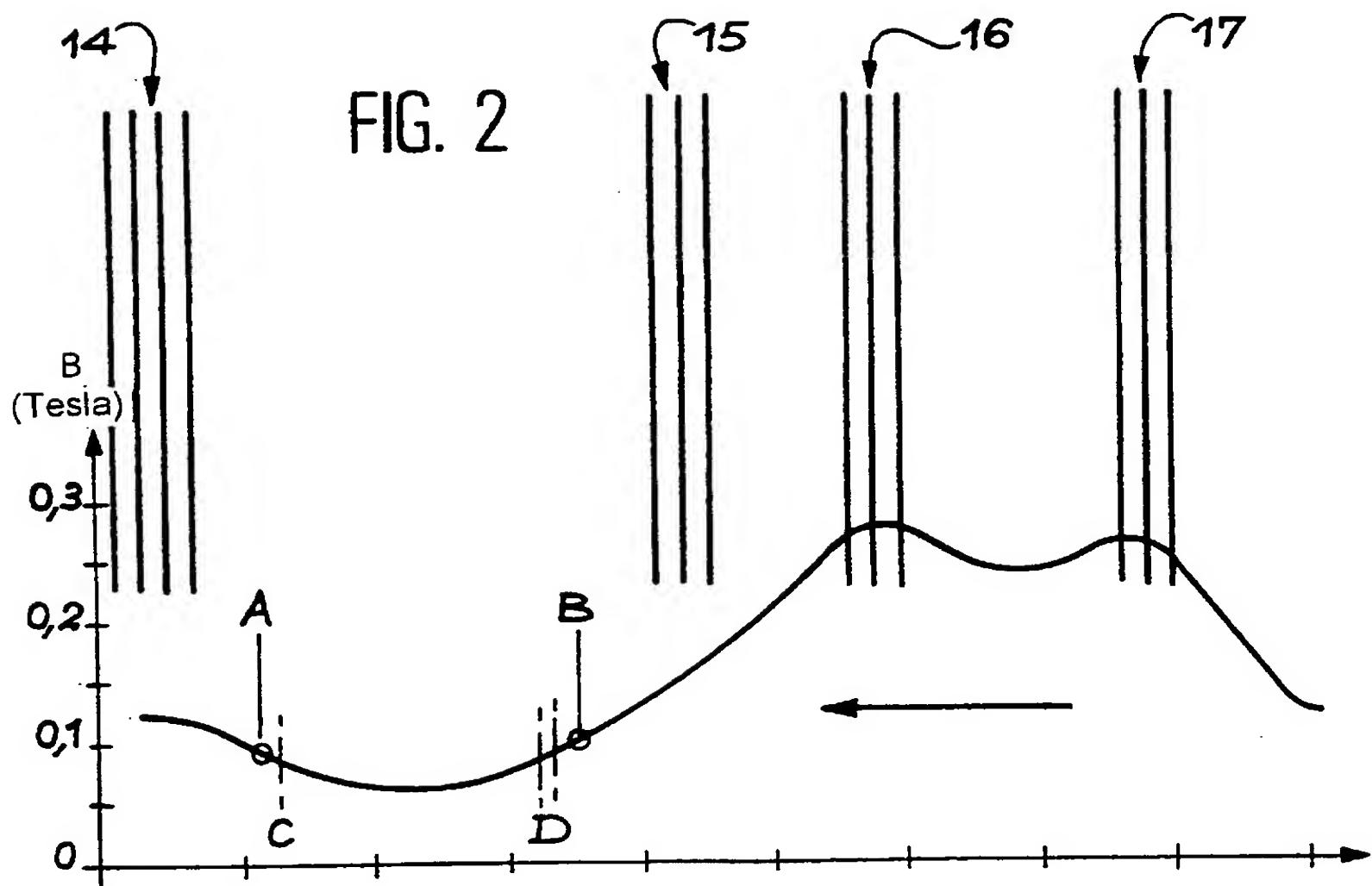
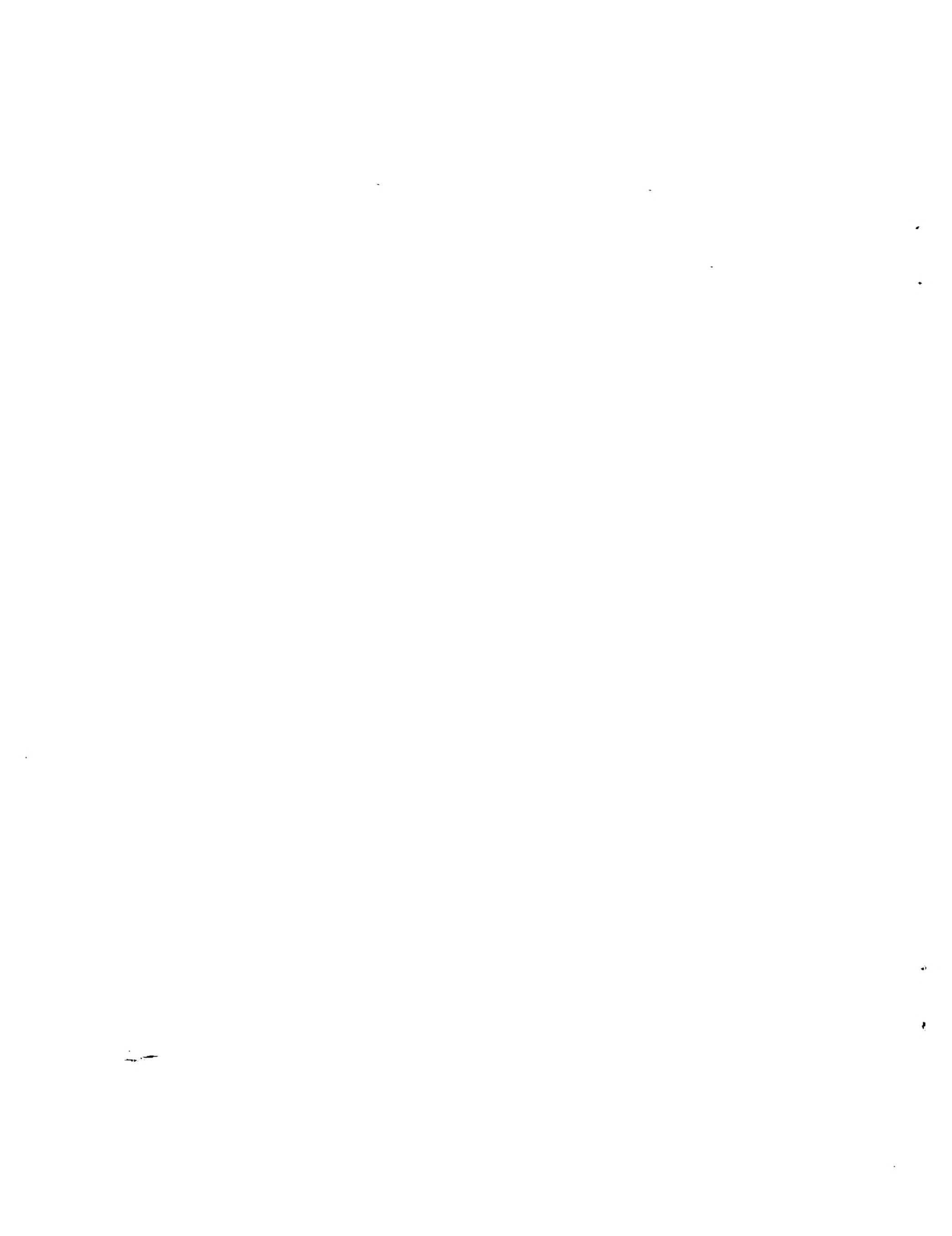


FIG. 1





2 / 4

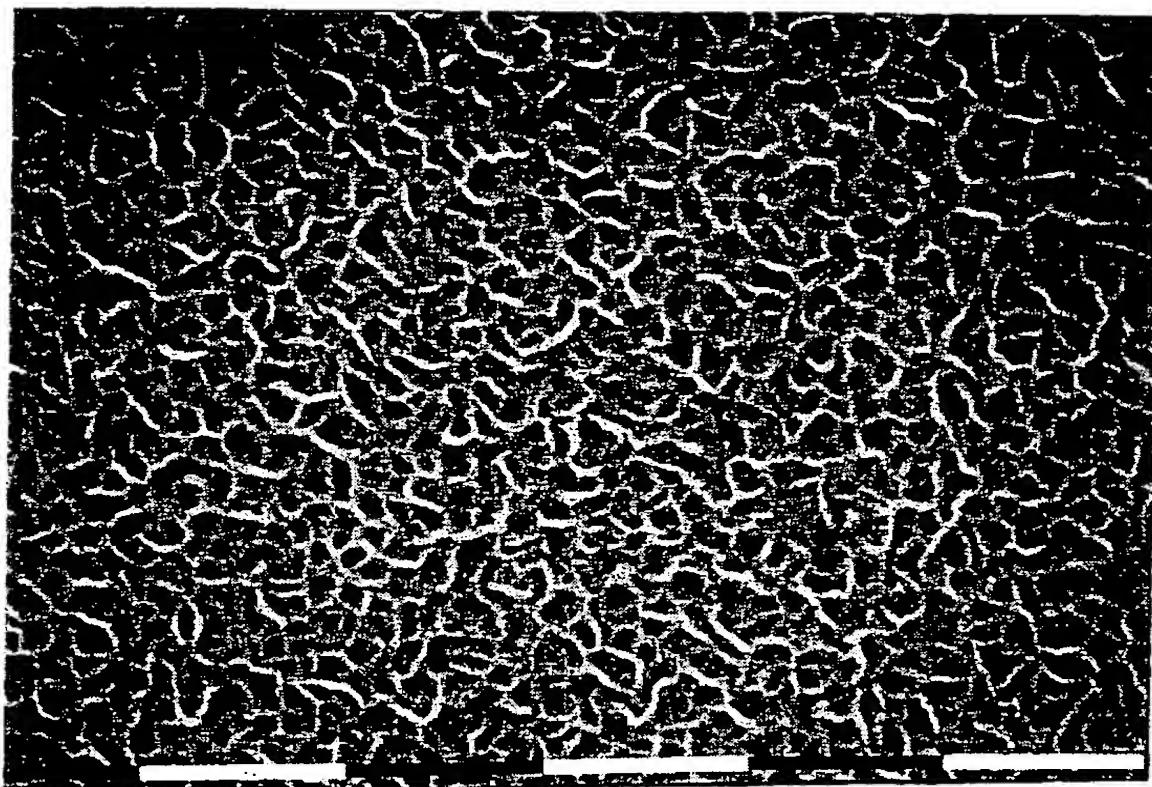


FIG. 3A

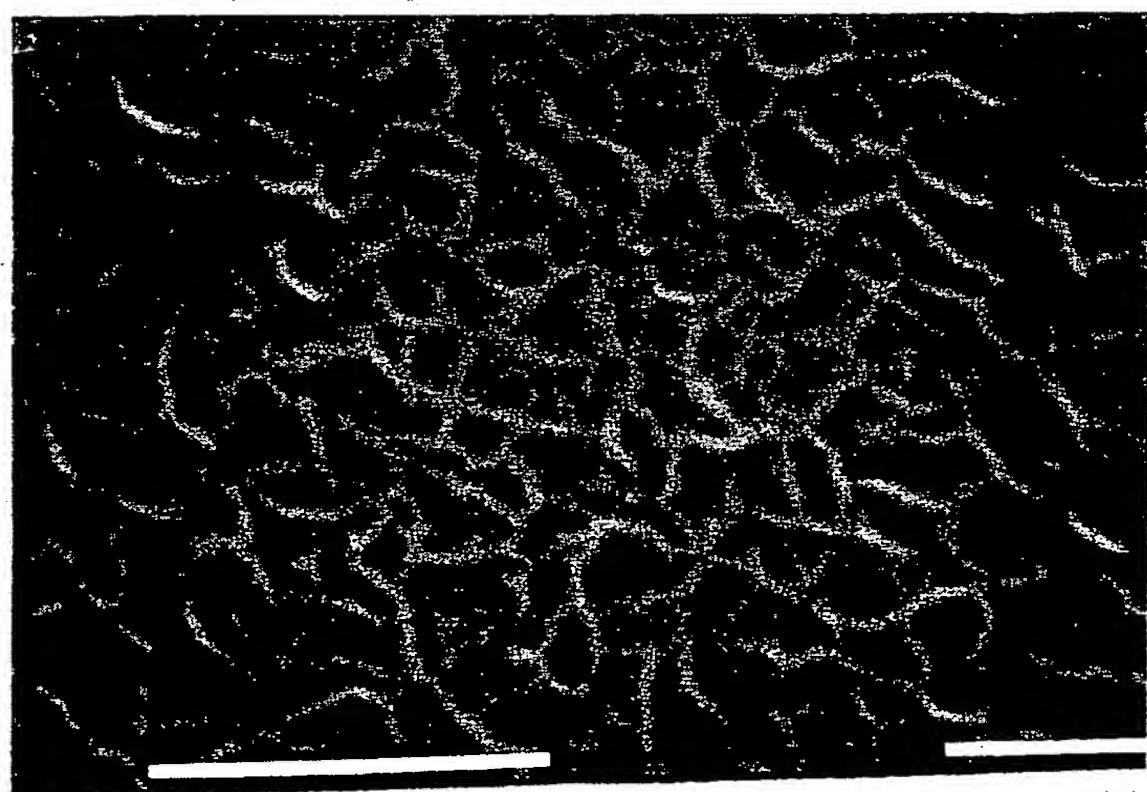
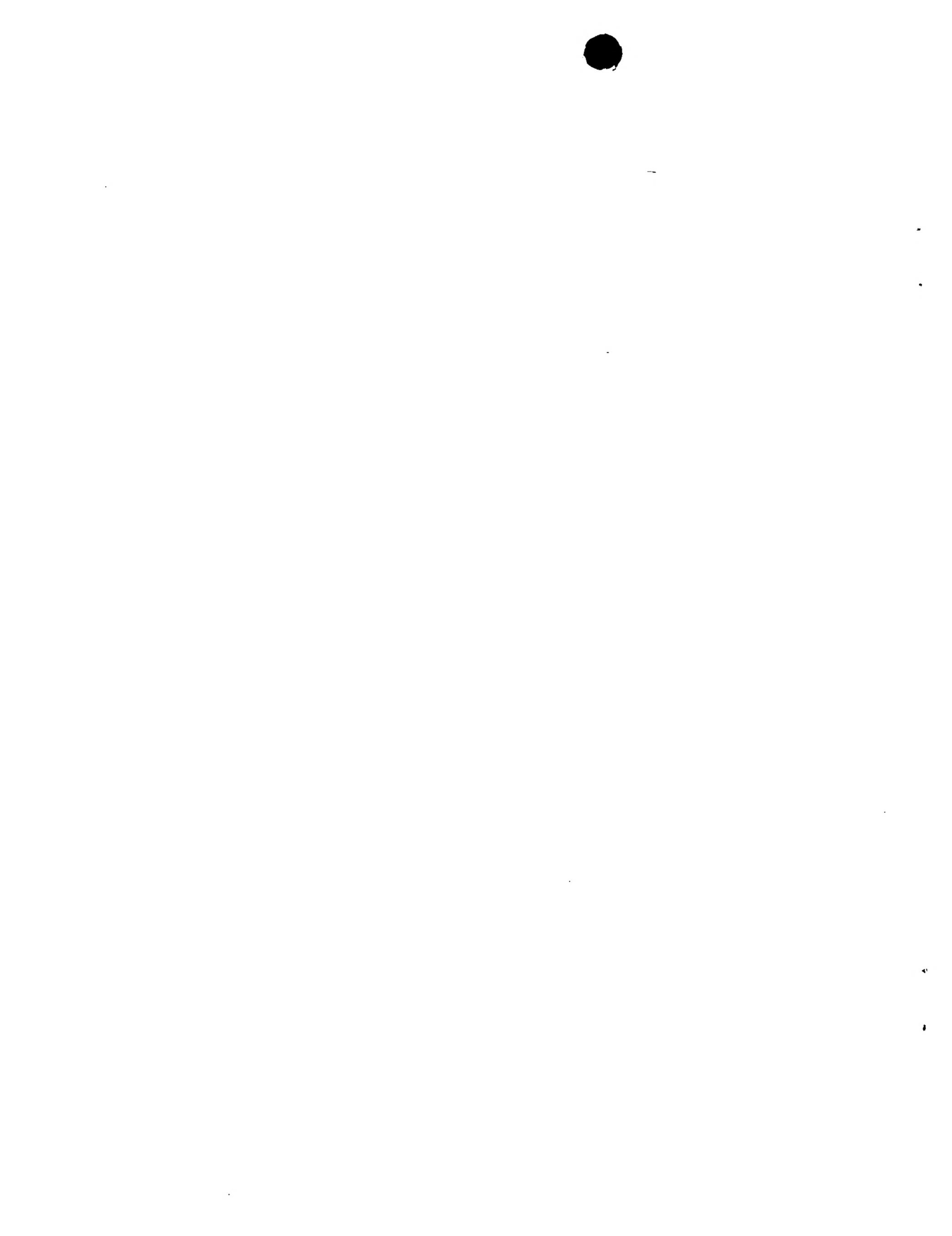


FIG. 3B



3 / 4

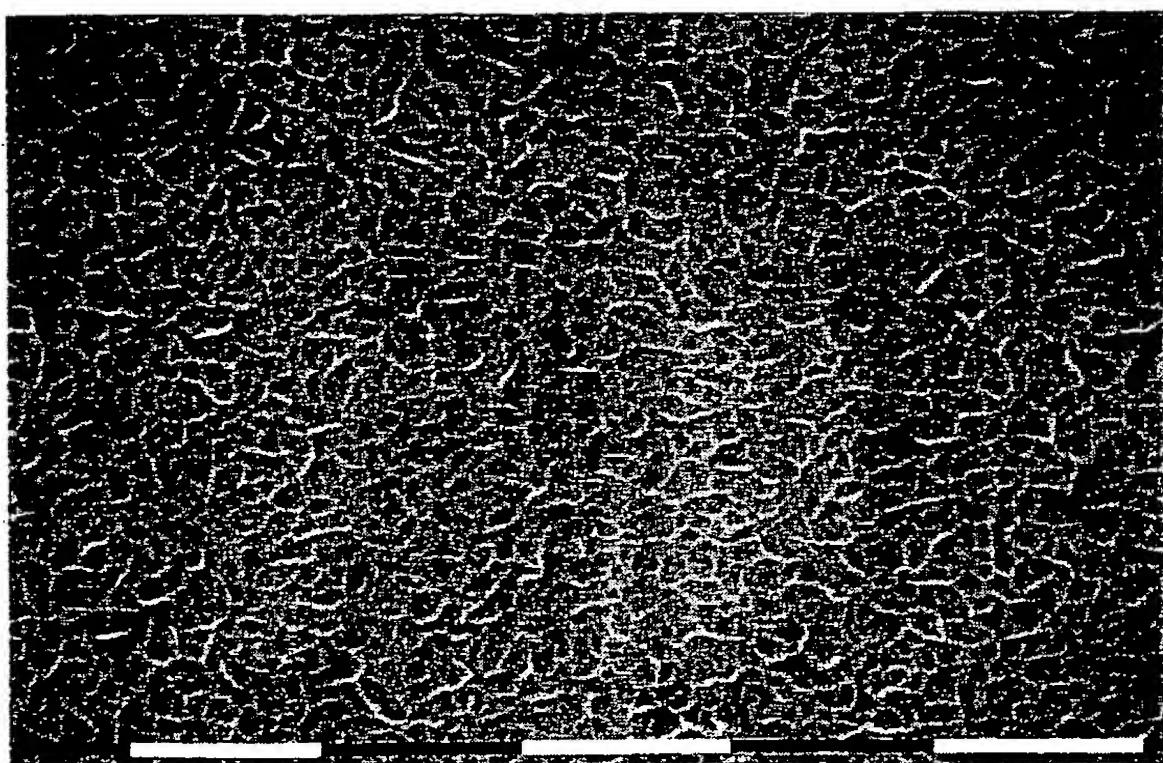


FIG. 4A

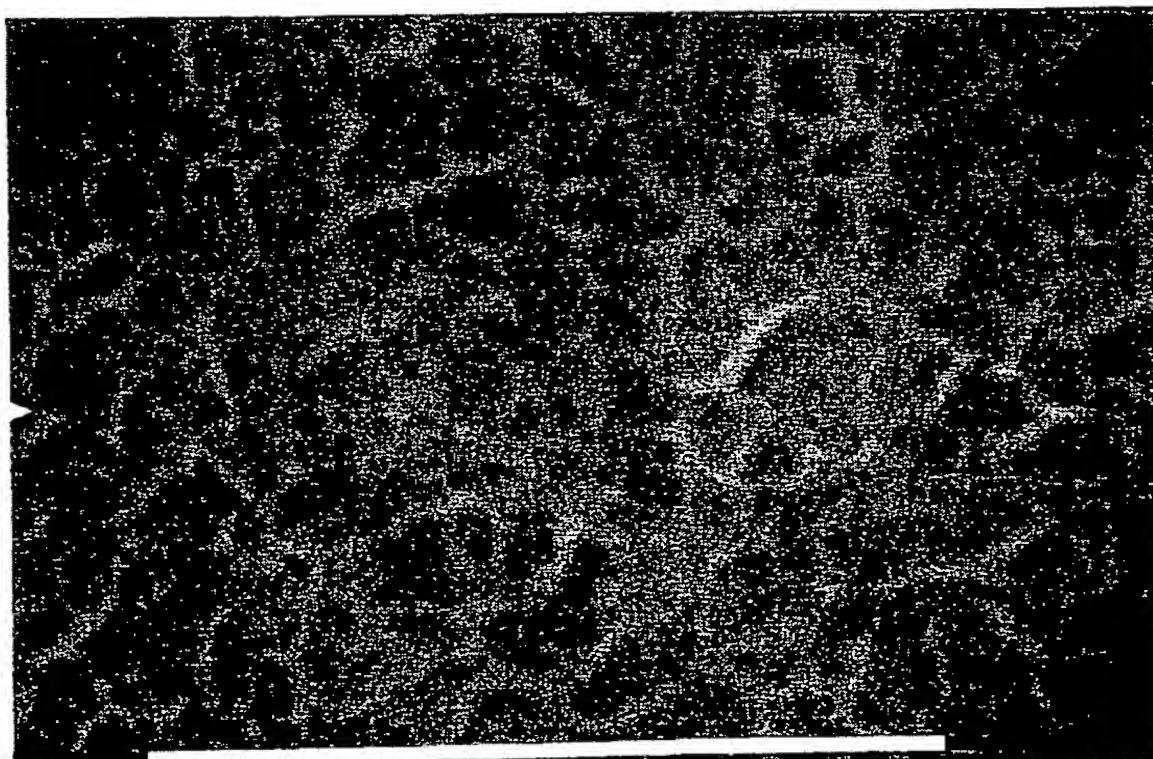
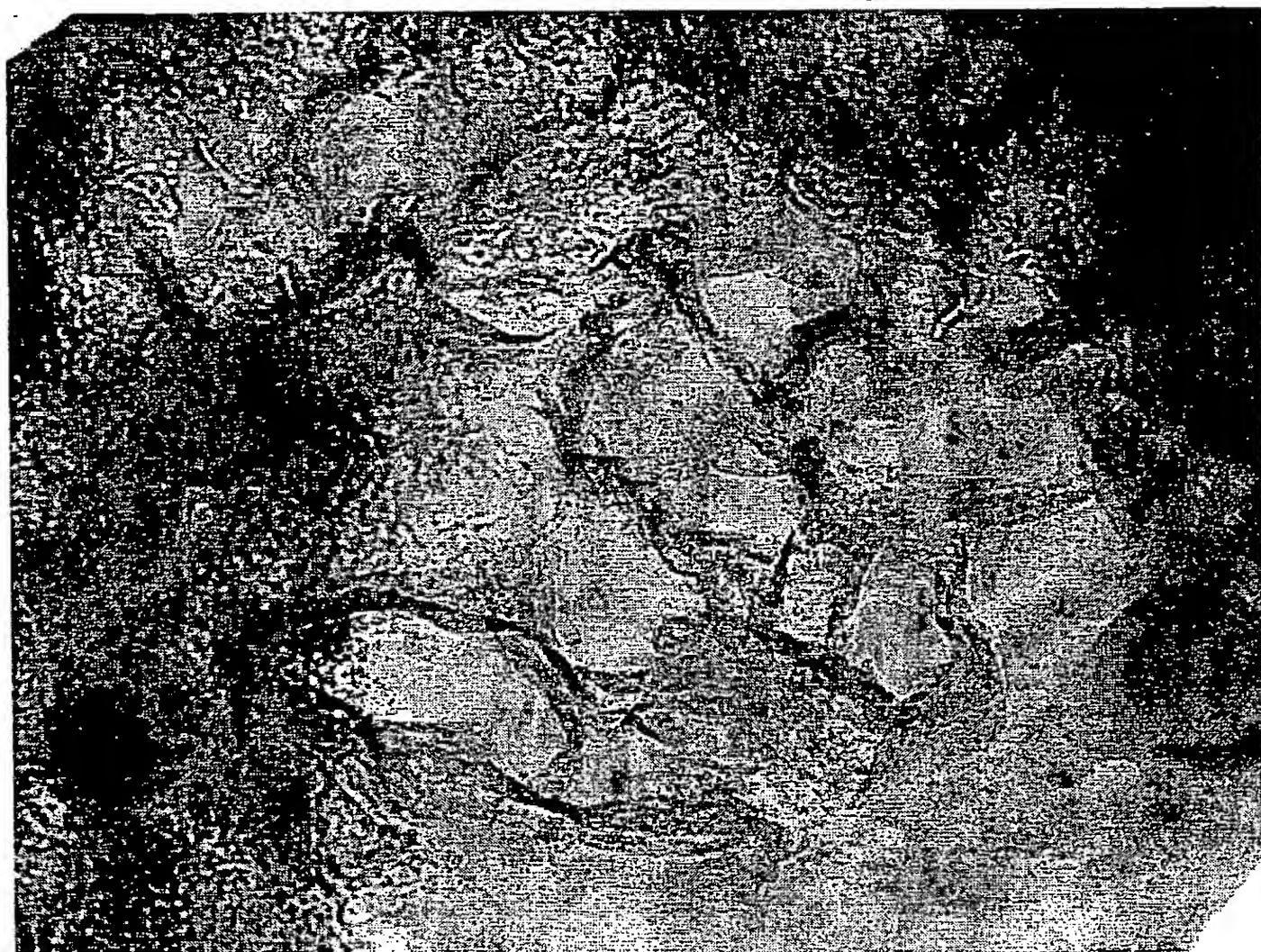


FIG. 4B

4/4



100 nm

FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01J37/32 H05H1/46 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H05H H01J C01B D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUNG S L ET AL: "Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition" APPLIED PHYSICS LETTERS, 11 JAN. 1999, AIP, USA, vol. 74, no. 2, pages 197-199, XP002136997 ISSN: 0003-6951 the whole document ---	1,15,17
A	WO 97 20620 A (UNIV CALIFORNIA) 12 June 1997 (1997-06-12) page 1, line 19 -page 2, line 13 page 30, paragraph 1 -page 33, last paragraph figure 2.2 ---	1,2,5-7 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 October 2000

20/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Capostagno, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01827

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	THESS A ET AL: "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes" SCIENCE, 26 JULY 1996, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 273, no. 5274, pages 483-487, XP002136998 ISSN: 0036-8075 page 484, column 1, paragraphs 1,2 ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 188509 A (NEC CORP), 22 July 1997 (1997-07-22) abstract ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 203810 A (CANON INC), 4 August 1998 (1998-08-04) abstract ---	2,8,10, 16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1995-041769 XP002136999 & JP 06 322615 A (NEC CORP), 22 November 1994 (1994-11-22) abstract ---	10,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1999-323246 XP002137000 & JP 11 116218 A (OSAKA GAS CO LTD), 27 April 1999 (1999-04-27) abstract ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 011917 A (CANON INC), 19 January 1999 (1999-01-19) abstract ---	18

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01827

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section EI, Week 199935 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class V05, AN 1999-409931 XP002137001 & JP 11 162383 A (ISE ELECTRONICS CORP), 18 June 1999 (1999-06-18) abstract ---	18,26
A	DE 197 40 389 A (DING ADALBERT ; KANZOW HENNING (DE); SCHMALZ ANDREA (DE)) 11 March 1999 (1999-03-11) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9720620 A	12-06-1997	US	5981955 A	09-11-1999
JP 09188509 A	22-07-1997	JP	2737736 B	08-04-1998
JP 10203810 A	04-08-1998		NONE	
JP 6322615 A	22-11-1994	JP	2526782 B	21-08-1996
JP 11116218 A	27-04-1999		NONE	
JP 11011917 A	19-01-1999		NONE	
JP 11162383 A	18-06-1999		NONE	
DE 19740389 A	11-03-1999		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01827

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01J37/32 H05H1/46 C01B31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H05H H01J C01B D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SUNG S L ET AL: "Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition" APPLIED PHYSICS LETTERS, 11 JAN. 1999, AIP, USA, vol. 74, no. 2, pages 197-199, XP002136997 ISSN: 0003-6951 le document en entier --- WO 97 20620 A (UNIV CALIFORNIA) 12 juin 1997 (1997-06-12) page 1, ligne 19 -page 2, ligne 13 page 30, alinéa 1 -page 33, dernier alinéa figure 2.2 ---	1,15,17
A	--- -/-	1,2,5-7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16 octobre 2000

20/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Capostagno, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den de Internationale No

PCT/FR 00/01827

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	THESS A ET AL: "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes" SCIENCE, 26 JULY 1996, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 273, no. 5274, pages 483-487, XP002136998 ISSN: 0036-8075 page 484, colonne 1, alinéas 1,2 ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 novembre 1997 (1997-11-28) & JP 09 188509 A (NEC CORP), 22 juillet 1997 (1997-07-22) abrégé ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 novembre 1998 (1998-11-30) & JP 10 203810 A (CANON INC), 4 août 1998 (1998-08-04) abrégé ---	2,8,10, 16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1995-041769 XP002136999 & JP 06 322615 A (NEC CORP), 22 novembre 1994 (1994-11-22) abrégé ---	10,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1999-323246 XP002137000 & JP 11 116218 A (OSAKA GAS CO LTD), 27 avril 1999 (1999-04-27) abrégé ---	18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 avril 1999 (1999-04-30) & JP 11 011917 A (CANON INC), 19 janvier 1999 (1999-01-19) abrégé ---	18
		-/-

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

REC'D 09 MAR 2001

PCT

PCT/IPEA/409

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13307.3 PA	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/01827	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 01/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB H01J37/32		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 22/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 06.03.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Chevrier, D N° de téléphone +49 89 2399 2819





**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01827

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

Description, pages:

1-32 version initiale

Revendications, N°:

1-26 version initiale

Dessins, feuilles:

1/4-4/4 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale** (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01827

de la description, pages : _____

des revendications, n°s : _____

des dessins, feuilles : _____

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-26
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-26
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-26
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée



Observations relatives à la demande internationale (clarté) (point VIII)

1 Dans les revendications 1 et 15, il est simplement mentionné que le substrat est exempt de catalyseur. Mais il ressort clairement de la revendication 18 ainsi que la description, que la couche formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés est également exempte de catalyseur et que ces caractéristiques sont essentielles pour la définition de l'invention. Les revendications indépendantes 1 et 15 ne contenant pas ces caractéristiques, elles ne remplissent pas la condition visée à l'article 6 PCT en combinaison avec la règle 6.3 b) PCT, qui prévoient qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration (point V)

Domaine technique

La présente invention concerne les couches formées d'un tissus de nanofibres de carbone.

Problème

Le problème à résoudre est de fabriquer une couche formée d'un tissu de nanofibres de carbone interconnectées et exempte de catalyseur. Cette couche peut être utilisée pour des filtres, des nanogrilles accélératrices, des écrans plats etc.

Solution

Une telle couche est décrite par la revendication 18, son procédé de fabrication par la revendication 1 et le dispositif pour sa fabrication par la revendication 15.

Etat de la technique

Les documents du rapport de recherche international mis à part WO 97 20620 A décrivent tous des nanotubes de carbone mais aucun ne semble décrire de couche



formée d' un réseau de nanotubes de carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée ladite couche étant exempte de catalyseur.

WO 97 20620 A est le seul document qui décrit une méthode et un dispositif à plasma comportant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré. Ce dispositif est utilisé pour la séparation isotopique et ne mentionne pas la fabrication de nanotubes.

Evaluation

La couche de nanofibres de carbone selon la revendication 18, son procédé de fabrication selon la revendication 1 et le dispositif de fabrication selon la revendication 15 ne sont ni décrits dans, ni suggérés par les documents cités dans le Rapport de Recherche Internationale. L'objet des revendications 1, 15 et 18 n'étant pas évident pour l'homme du métier, l'invention satisfait aux critères de l'Article 33(1) PCT.

Les revendications dépendantes constituent des modes de réalisation de l'invention et de ce fait satisfont également aux critères de l'Article 33(1) PCT.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

37

10/10/9278

Applicant's or agent's file reference B13307.3 PA	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01827	International filing date (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00)	Priority date (day/month/year) 01 July 1999 (01.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01J 37/32		
Applicant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings, which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

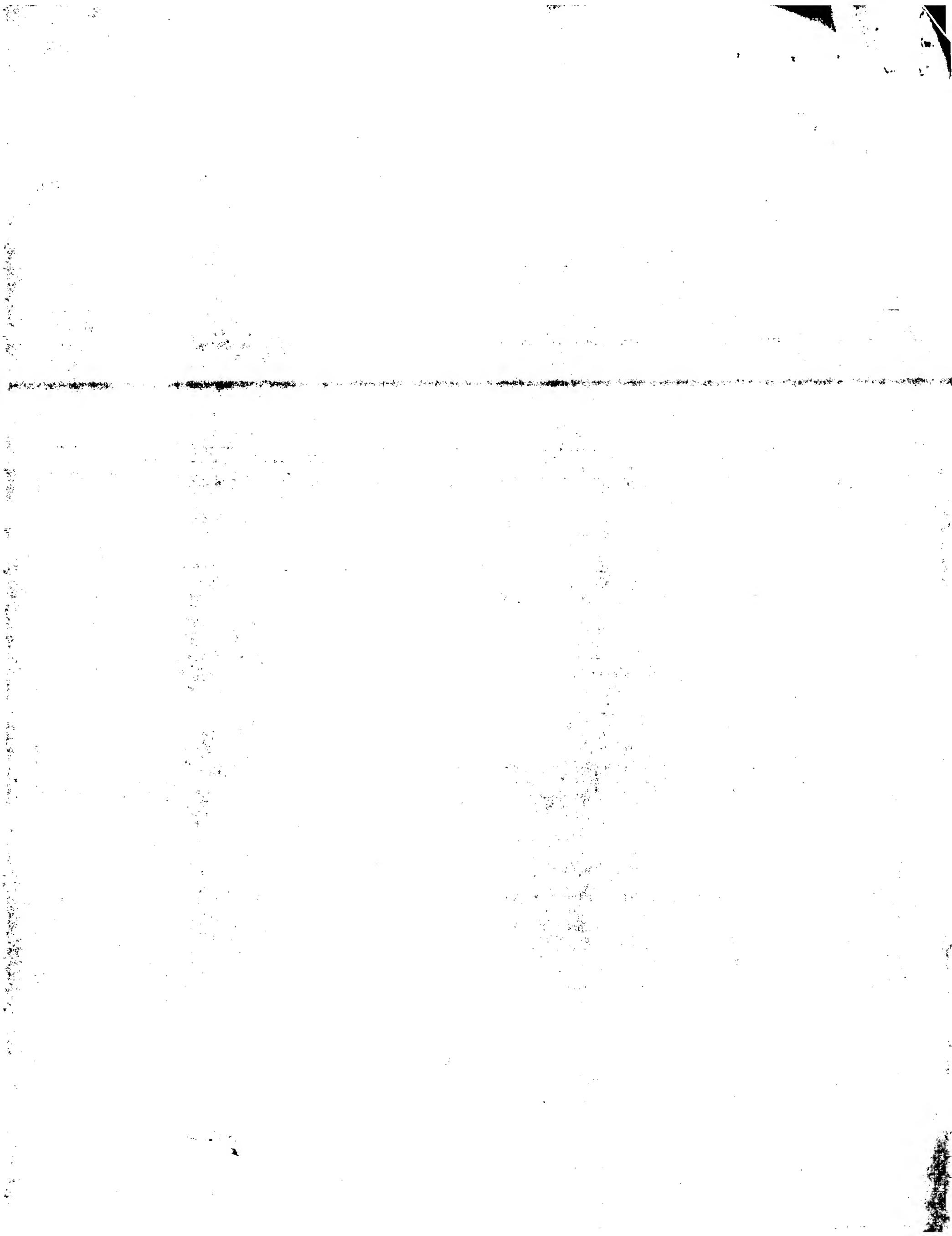
3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

RECEIVED
MAY - 1 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

Date of submission of the demand 22 January 2001 (22.01.01)	Date of completion of this report 06 March 2001 (06.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____ 1-32 _____, as originally filed

pages _____ _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____ 1-26 _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19) _____

pages _____, filed with the demand _____

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____ 1/4-4/4 _____, as originally filed

pages _____ _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____ _____, as originally filed

pages _____ _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

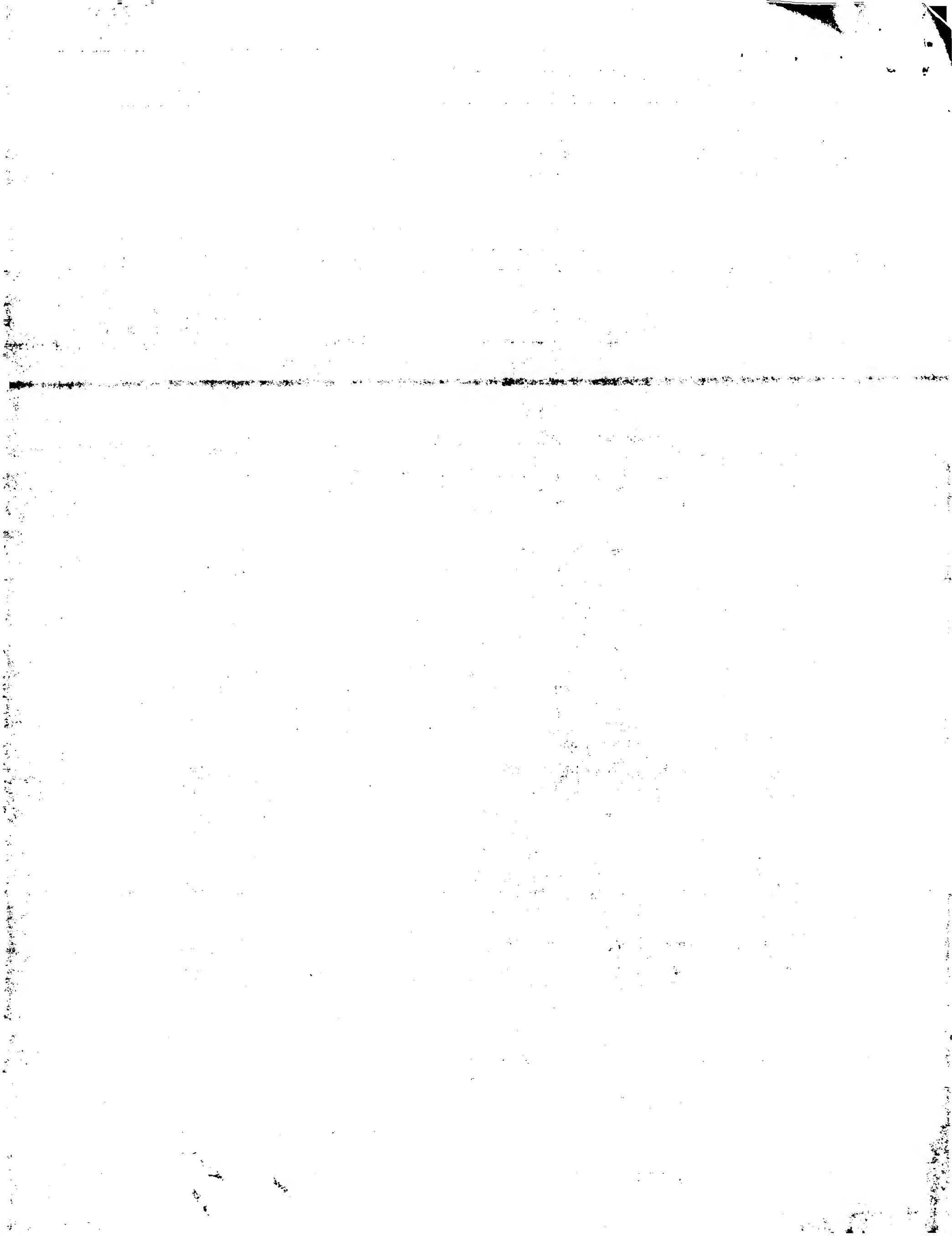
2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is: the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig. _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01827

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**Technical field**

The present invention relates to layers consisting of carbon nanofibre fabrics.

Problem

The problem that the present application aims to solve is that of producing a catalyst-free layer of fabric consisting of interconnected carbon nanofibres. Said layer is useful in filters, accelerator nanogrids, flat screens etc.

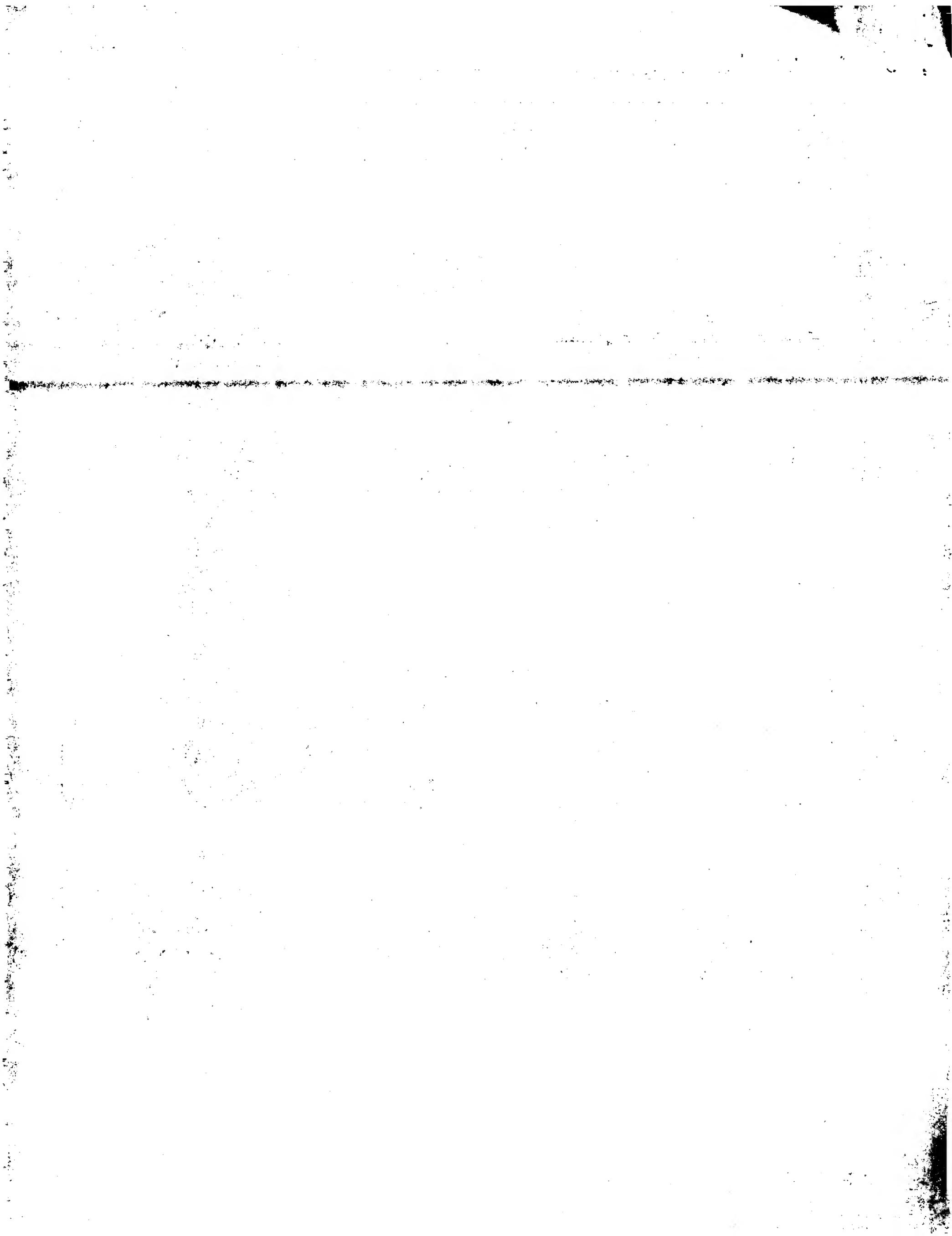
Solution

Such a layer is described in Claim 18, the method for making same in Claim 1 and the device for making same in Claim 15.

Prior art

Except for WO 97 20620 A, all the documents cited in the international search report describe carbon nanotubes. However, none of said documents appears to describe a layer consisting of an array of nanotubes interconnected in web-form, wherein said layer is catalyst-free.

WO 97 20620 A is the only document describing a method and

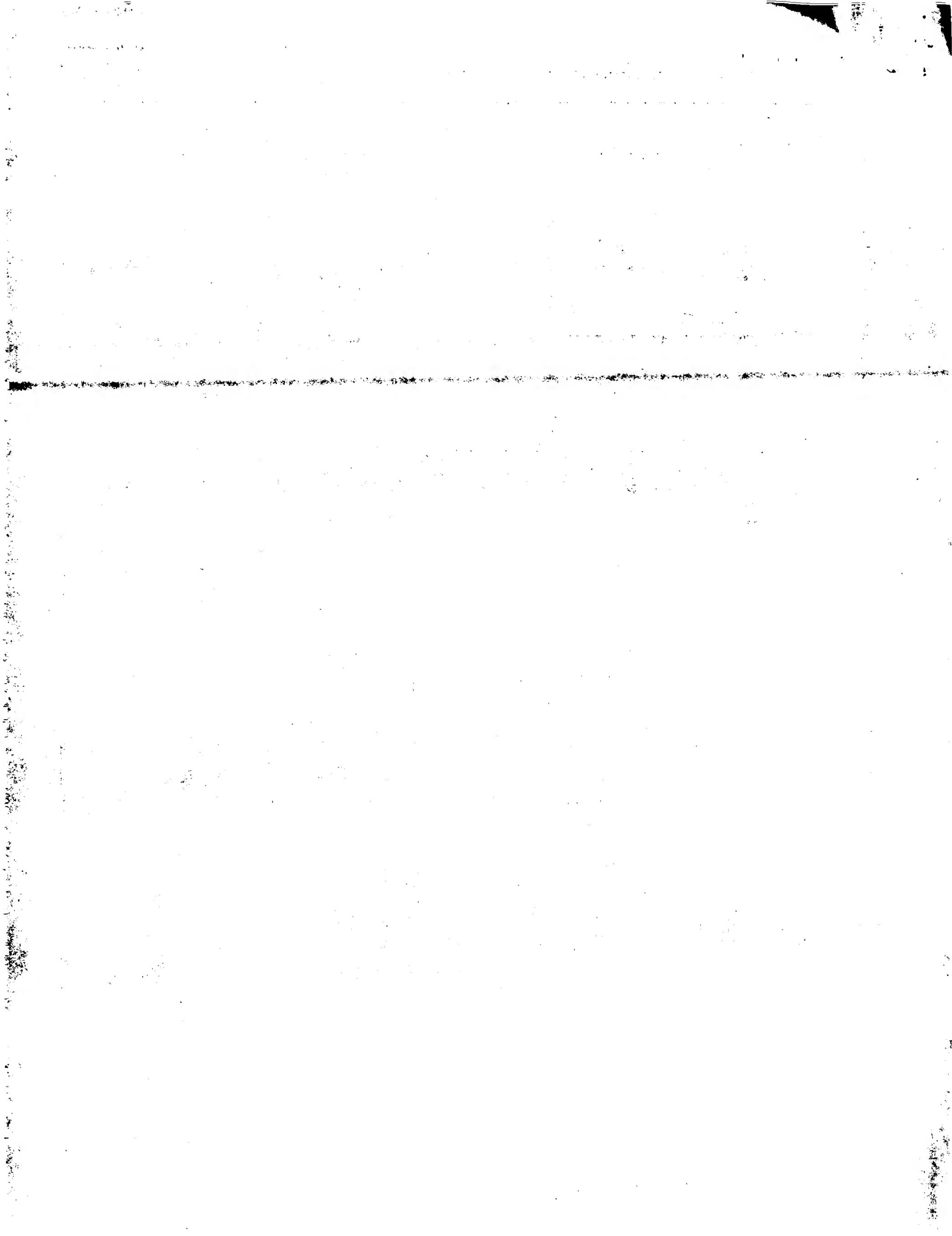


a plasma device comprising a magnetic structure with a magnetic mirror exhibiting high imbalance. Said device is used for isotopic separation purposes, and no mention is made regarding the production of nanotubes.

Assessment

The carbon nanofibre layer according to Claim 18, the method for making same as per Claim 1 and the device for making same as per Claim 15 are neither described nor suggested by the documents cited in the international search report. Since the subject matter of Claims 1, 15 and 18 is not obvious for a person skilled in the art, the invention meets the criteria of PCT Article 33(1).

The dependent claims relate to embodiments of the invention and therefore also meet the criteria of PCT Article 33(1).



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

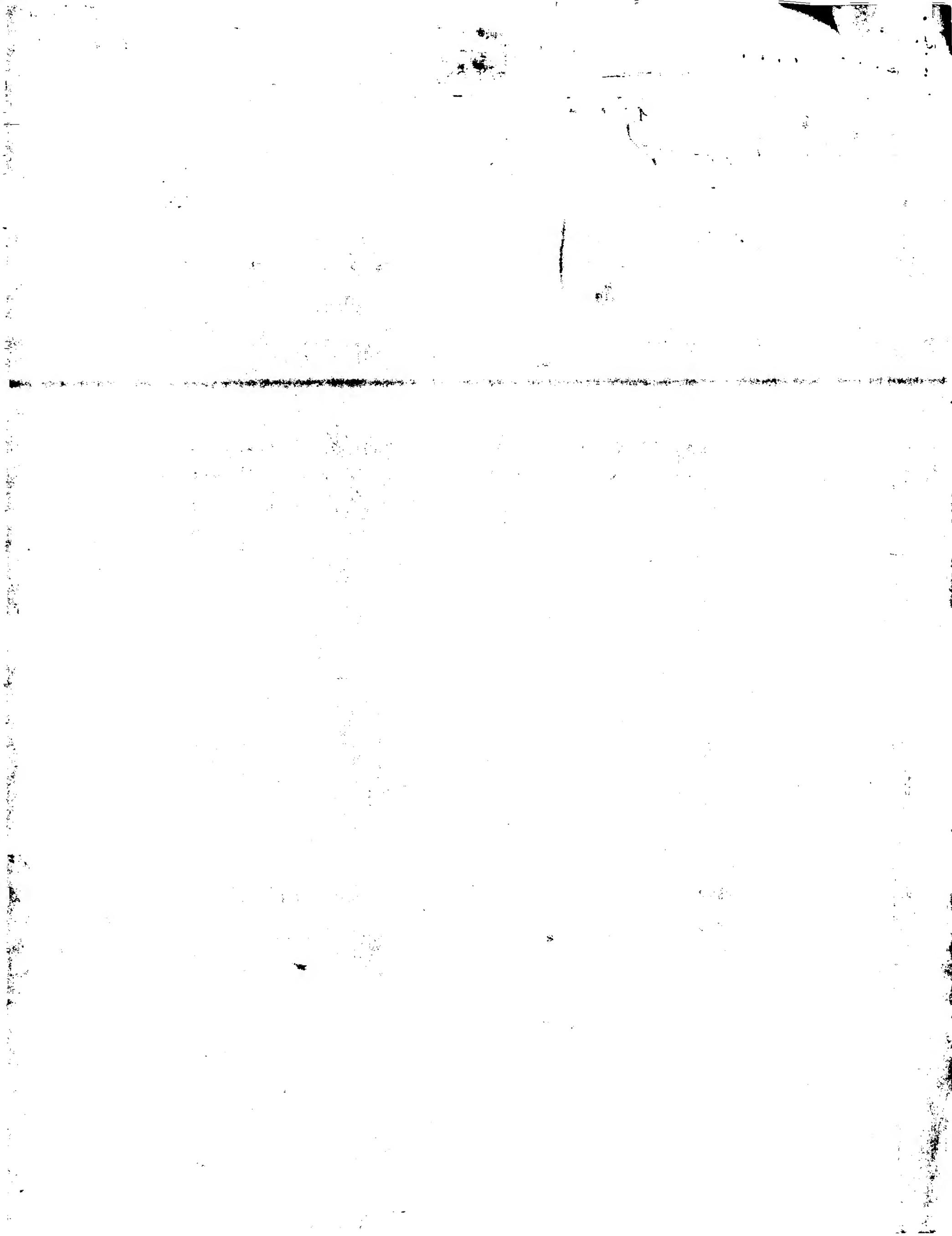
PCT/FR 00/01827

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 1 and 15 simply mention the fact that the substrate is catalyst-free. However, it appears clearly from Claim 18, as well as the description, that the layer consisting of an interconnected carbon nanotube or nanofibre fabric or array is also catalyst-free and that these are essential features required to define the invention.

Independent Claims 1 and 15 do not contain these features. They do not therefore meet the requirement of PCT Article 6 in combination with PCT Rule 6.3(b), which stipulate that an independent claim should contain all the essential technical features required to define the invention.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

**NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE**

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

AUDIER, Philippe
 Brevatome
 3, rue du Docteur Lancereaux
 F-75008 Paris
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 12 septembre 2000 (12.09.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13307.3 PA	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/01827	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29 juin 2000 (29.06.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 01 juillet 1999 (01.07.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
01 juil 1999 (01.07.99)	99/08473	FR	16 août 2000 (16.08.00)

Bureau international de l'OMPI
 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Ellen Moyse

no de téléphone (41-22) 338.83.38





TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

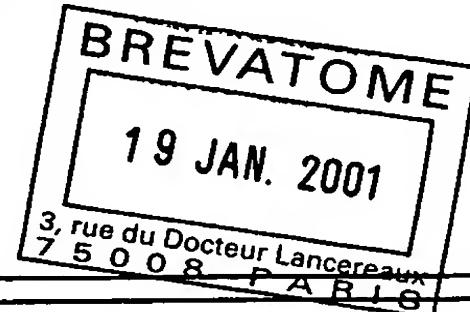
AUDIER, Philippe

Brevatome

3, rue du Docteur Lancereaux

F-75008 Paris

FRANCE



Date d'expédition (jour/mois/année) 11 janvier 2001 (11.01.01)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13307.3 PA		
Demande internationale no PCT/FR00/01827	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29 juin 2000 (29.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 01 juillet 1999 (01.07.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc		

AVIS IMPORTANT

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 11 janvier 2001 (11.01.01) sous le numéro WO 01/03158

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télecopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

